RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DES SCIENCES PHYSIQUES

ET CHIMIQUES.

AVIS DES ÉDITEURS.

Les amis chaque jour plus nombreux des sciences naturelles accueilleront avec plaisir la publication d'un travail de Berzelius. Le rapport annuel sur les progrès des sciences physiques et chimiques de l'illustre secrétaire perpétuel de l'Académie de Stockholm a sa place faite dans le monde savant par vingt ans d'existence et un succès qui s'accroît chaque année. Le Rapport de 1840 que nous mettons en vente ouvre la série de publications annuelles que nous sommes en mesure de faire du même ouvrage.

Notre livre *est traduit du suédois sous les yeux de l'auteur*, ce qui lui donne en propre un caractère qu'il suffit d'indiquer pour en établir le mérite évident. La publication faite en France, en 1837, de ce travail périodique n'était qu'une traduction de l'allemand : c'était un inconvénient auquel il fallait remédier. On sait, en effet, quelle difficulté présente toute traduction ; or la traduction d'une traduction, qui en littérature est à peine admise, est d'une fidélité de reproduction plus que problématique en fait de science exacte. Cette fidélité, cependant, est d'autant plus nécessaire ici que le travail de Berzelius n'est pas une pure statistique du mouvement de la science, mais bien un rapport sur ce mouvement, c'est-à-dire tout à la fois une exposition et un jugement motivé. Qui donc pourrait se flatter de suivre constamment sans errer les développements techniques et la philosophie d'une critique au travers de deux idiomes interposés? — On nous saura gré d'avoir rapproché les distances et d'avoir rendu par là l'étude plus sûre et plus vraie. Les travaux de Berzelius sont de ceux que l'on recherche dans leur essence originale, et dont on aime à ne rien perdre ; en rendant leur assimilation plus facile et plus entière qu'elle ne l'a été jusqu'à ce jour pour le *Rapport annuel*, nous croirons avoir ajouté aux éléments de premier ordre que la France possède déjà pour le développement de toutes les branches des sciences naturelles.

PARIS. IMPRIMÉ PAR BÉTHUNE ET PLON.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DES SCIENCES

PHYSIQUES ET CHIMIQUES

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1840

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM,

PAR

J. BERZELIUS,
Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, SOUS LES YEUX DE L'AUTEUR,

PAR M. PLANTAMOUR.

PARIS,

FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES-ÉDITEURS,

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1841.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

MÉTALLOIDES.

MÉTAUX EN GÉNÉRAL.

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS.

SELS EN GÉNÉRAL.

SELS POTASSIQUES.

SELS SODIQUES.

SELS TERREUX.

SELS MÉTALLIQUES.

ANALYSES CHIMIQUES.

MINÉRALOGIE.

ANALYSE DE MINÉRAUX INCONNUS.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS.

MINÉRAUX OXYDÉS.

SUBSTANCES MINÉRALES D'ORIGINE ORGANIQUE.

CHIMIE ORGANIQUE.

ACIDES ORGANIQUES.

BASES VÉGÉTALES.

SUBSTANCES INDIFFÉRENTES.

MATIÈRES PROPRES A DIFFÉRENTS VÉGÉTAUX.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DES VÉGÉTAUX DANS LA TERRE.

FERMENTATION ET SES PRODUITS.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

CHIMIE ANIMALE.

GÉOLOGIE.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DES SCIENCES PHYSIQUES

ET CHIMIQUES.

—— 1840 ——

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES EN GÉNÉRAL, FORCE DE CRISTALLISATION. — Les recherches qui ont été faites sur la constitution de l'état dans lequel les corps solides se séparent subitement de leurs dissolutions, n'ont pas acquis le degré d'extension qu'elles méritent. M. *Threuberg* a décrit, il y a quelques années, l'aspect de plusieurs précipités vus sous le microscope, et a montré qu'ils se séparent à l'état de formes indéterminées, telles que globulaires, tantôt sphéroïdales, tantôt aplaties, annulaires, basilaires, etc., etc. M. *Link* (1) a étendu ce genre de recherches à des précipités qui cristallisent peu de temps après leur naissance. Il les observait immédiatement après leur formation, puis à des intervalles déterminés. Les précipités dont il se servait dans ses recherches étaient ceux du carbonate de chaux, du carbonate de plomb, du sulfate de chaux, du chlorure de plomb, etc., etc. Les résultats que M. *Link* déduit de ses expériences consistent en ce qu'au premier moment le précipité est dépourvu de toute apparence de structure cristalline, qu'il est amorphe, mais que les particules précipitées se rassemblent peu à peu en groupes cristallins, qui finissent par devenir des cristaux parfaits. Le sulfate de chaux prend presque instantanément la forme cristalline, néanmoins on parvient à découvrir les restes du premier précipité amorphe. Avec le chlorure de plomb la cristallisation est si rapide qu'on ne peut pas en suivre la marche.

Voici les conclusions générales de M. *Link* en ses propres termes : 1° Tous les précipités sont composés de petits corps arrondis, dépourvus de toute l'apparence de cristallisation qu'ils sont susceptibles de revêtir plus tard ; 2° ces corps ne sont pas solides (fermes) ou durs, ils s'agrègent les uns avec les autres, et 3° lorsque plusieurs d'entre eux se

(1) Pogg. Ann., XLVI, 258.

sont fondus en un seul, la force de cristallisation apparaît et il en résulte un corps symétrique.

M. *Link* croit de cette manière réfuter entièrement l'opinion de *Haüy*, qui consiste à envisager les cristaux comme des réunions de petits cristaux primitifs tout formés. Il faut cependant savoir gré au véritable fondateur de la cristallographie, de n'avoir considéré que ce qui se trouve dans les cristaux; il n'a point porté son attention sur les états qui peuvent précéder la forme cristalline définitive. D'après M. *Link*, l'état primitif de la matière n'est point l'état ferme (Festigkeit), mais un état tendre et souple. Il envisage la fermeté comme une conséquence de la cristallisation, et comme étant probablement un phénomène de polarité. Il ajoute à cela toutefois comme une pure hypothèse, que ces globules tendres sont des vésicules remplis de calorique. Ce savant distingué, qui a enrichi la botanique de ses belles decouvertes, s'est engagé ici dans un sujet de recherches qui est en dehors de son champ habituel. Il a oublié qu'il existe un état tendre, qui résulte de la pénétration de l'eau, en vertu de laquelle les particules d'un corps même très dur, pourvu toutefois qu'elles soient suffisamment ténues, produisent un corps tendre, tel que la gelée d'acide silicique et l'argile plastique amollie dans l'eau; et que l'état de ces précipités amorphes est absolument le même que celui de la gelée d'acide silicique et de l'argile amollie, jusqu'à ce que la formation des cristaux chasse l'eau et produise des particules plus grandes et plus denses, tout comme une résine précipitée par l'eau de sa dissolution alcoolique se rassemble en gouttes lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à une température voisine de son point de fusion.

Dimorphie. — M. *Graham* (1) a exposé plusieurs exemples de dimorphie pour un même corps, et il a cru pouvoir en tirer la conséquence, que la dimorphie ainsi que l'isomérie était le résultat de la combinaison de ces corps avec des quantités inégales de calorique, de sorte qu'une certaine forme et un certain caractère appartiennent à une combinaison déterminée du corps pondérable avec une certaine quantité de calorique, tandis qu'une autre forme appartient à une combinaison formée du même corps pondérable avec une quantité de calorique plus ou moins grande. Il a tâché d'appuyer cette idée par des faits, en rappelant l'état incandescent qui a lieu lorsque la zircone, l'acide de chrôme, la godolinite et beaucoup d'autres corps passent à leur état de modification isomérique insoluble et l'étincelle de lumière qu'on aperçoit pendant la cristallisation de l'acide arsénieux d'une dissolution d'acide arsénieux vitreux dans l'acide chlorhydrique; opération dans laquelle l'acide cristallisé passe de son état primitif qu'il conserve dans la dissolution à l'état de cristal d'acide arsenieux non vitreux. Cette exposition n'est point sans intérêt,

(1) Pogg. Ann., XLVI. 344.

et nous verrons plus bas des faits qui viennent à l'appui de l'intervention du calorique. Mais qu'est-ce que le calorique? Tant que cette question n'est pas résolue, toutes les théories qui font du calorique une matière ne seront pas satisfaisantes. S'engager dans le champ des hypothèses au delà des bornes où l'état actuel de la science nous permet de porter notre jugement, décèle qu'on ne saisit pas la différence qui existe entre ce qu'on peut prouver et ce qu'on ne peut pas prouver, et qu'on veut suppléer à ce dernier par une explication imaginaire.

Isomorphie.— Le comte *Schaffgotsch* (1) a essayé d'expliquer l'égalité de la forme cristalline du carbonate de chaux, du nitrate de chaux et du nitrate de potasse, trois sels qui ont chacun deux formes ou sont dimorphes. Les deux formes des deux nitrates sont égales aux deux formes du carbonate de chaux. Les antagonistes de l'isomorphie ont conclu de cette analogie de forme entre des corps d'une composition aussi évidemment différente, que l'isomorphie ne pouvait pas être envisagée comme une preuve d'une composition analogue. M. *Schaffgotsch* a tâché de mettre un frein à leurs objections de la manière suivante : Le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude, et le sulfure d'argent, d'après des expériences faites sur quelques minéraux où il remplace le premier sulfure de cuivre sans changer de forme, est isomorphe avec $Cu^2 S$. Il suit de là que le sulfure d'argent se représente par $Ag^2 S$, et que le sulfate d'oxyde d'argent est $Ag O SO^3$, d'où par conséquent le sulfate de soude est $Na^2 O SO^3$. Mais la potasse, la soude et l'ammoniaque donnent aussi des composés isomorphes, d'où il résulte qu'ils sont isomorphes entre eux, et que la potasse est $2 K + O$, ce qui, en outre, est confirmé par l'ammoniaque qui renferme 2 atomes d'ammonium pour 1 atome d'oxygène. D'un autre côté il considère comme non démontrés les différents cas qui se présentent en minéralogie et qui paraissent prouver que la chaux remplace la potasse, ou la soude sans changement de forme; il envisage la chaux comme $Ca O$. Si maintenant l'atome du carbonate de chaux renferme $Ca + C + 3 O$, et le nitrate de potasse $2 K + 2 N + 6 O$; le demi-atome de ce dernier renferme le même nombre d'atomes élémentaires qu'un atome entier du premier. Selon son opinion, il y aurait donc ici une cause pour l'analogie de la forme cristalline. Ces considérations atomistiques ont certainement quelque chose en leur faveur, mais d'un autre côté il y a des faits qui ne s'accordent pas avec elles (2). Mais même

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 335.

(2) Ce n'est pas le moment d'entrer ici dans un examen détaillé de cette question; cependant il ne serait peut-être pas déplacé de donner un exemple des difficultés qu'elle renferme. On prétend que l'hypermanganate de baryte $= Ba O Mn^2 O^7$ est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre $Na O SO^3$. Le premier renferme 11 atomes élémentaires, le second 6, ou bien 7 en supposant que la soude soit $Na^2 O$. Ici il n'y a pas de division ni de multiplication qui viennent au secours. Si, au

en les supposant parfaitement exactes, elles ne démontrent rien autre chose, sinon que des cristaux isomorphes renferment un nombre égal d'atomes simples, et point du tout que l'isomorphie présente un même mode de composition, ce qui est cependant la circonstance qui donne une importance théorique à l'isomorphie. Quant à la dimorphie, M. *Schaffgotsch* énonce l'opinion qu'elle peut provenir de ce que le nombre des atomes simples est doublé dans l'une des deux formes cristallines.

Isomérie. — M. *Frankenheim* (1) a exposé différentes considérations sur l'isomérie qui sont d'un grand prix pour la science. Nous avons déjà eu l'occasion de citer dans les rapports annuels de 1837, p. 51, et de 1838, p. 78, quelques expériences sur ce sujet par cet ingénieux scrutateur. Ce qu'il entend ici par isomérie est rigoureusement ce que nous avons désigné plus haut par dimorphie, car il fait dériver les deux formes d'une cause d'isomérie.

On sait que l'iodide de mercure présente deux états qui se distinguent par leur couleur et leur forme cristalline ; que celui qu'on obtient par sublimation est jaune, celui par voie humide rouge foncé, et que le premier repasse peu à peu de lui-même au rouge et plus rapidement quand on le pique avec un corps pointu. Il chauffa légèrement sur une plaque de verre un mélange de cristaux rouges et de cristaux jaunes, en tenant une seconde lame de verre au-dessus à une petite distance ; les cristaux rouges se conservèrent sans altération. Sur la lame supérieure il se trouva un sublimé de cristaux rouges et de cristaux jaunes, chacun avec sa forme propre. Cette expérience montre par conséquent que les deux espèces de cristaux se laissent sublimer à une température qui n'est pas encore suffisante pour transformer l'iodide rouge en iodide jaune, et que tous deux peuvent adopter la forme gazeuse à cette température, tout en conservant leur différence de nature intérieure qui fait de l'un un corps rouge et de l'autre un corps jaune. Ce phénomène ne dépend donc pas seulement de la structure mécanique différente, mais prouve que ce sont des modifications isomériques.

contraire, on admet que le sulfate de soude soit $Na\,O^2\,(SO^3)^2$, on pourra avoir 11 atomes dans l'un et dans l'autre, ce qui montre que cette manière d'expliquer la cause de l'analogie de la forme cristalline n'est pas admissible. Mais on aurait aussi tort de vouloir rejeter l'isomorphie parce qu'elle ne répond pas dans *tous* les cas à une composition analogue, que de vouloir leur donner cette propriété et cette extension par des spéculations théoriques. Ce qu'il y a de positif, c'est que des formes égales peuvent être produites par des nombres d'atomes inégaux mais déterminés. Il n'est point difficile, par une recherche chimique, de déterminer quand l'analogie de forme n'est pas accompagnée par l'analogie de composition ; les deux sels isomorphes que nous venons de citer en donnent un exemple palpable.

(1) Journ. für pract. Chemie, xvi, 1.

M. *Frankenheim* passa de l'étude des propriétés de l'iodide à celles du soufre. On sait depuis long-temps que le soufre est un corps dimorphe; que, suivant la circonstance, il cristallise en pyramides rhomboïdales jaunes, pâles et transparentes quand il se dépose d'une dissolution dans le carbure de soufre, ou bien en cristaux jaune foncé et opaques qui appartiennent au système monoclinique quand il provient du refroidissement de sa fusion. Le soufre possède en outre un troisième état qui est engendré par une température encore plus élevée, qui le rend brun et visqueux de manière à ce qu'il cesse de couler; quand à cette époque on le refroidit brusquement, il conserve cet état après le refroidissement, de sorte qu'on peut le pétrir entre les doigts. Plus tard il reprend sa couleur et sa dureté primitives; il se forme à la surface des points jaunes, à partir desquels la transformation se propage assez rapidement. Le soufre ne nous offre donc pas moins de trois états différents. On sait aussi que le carbone et la silice nous présentent des anomalies semblables. M. *Frankenheim* désigne les trois états du soufre par les symboles $S\alpha$, $S\beta$, $S\gamma$. En fondant du soufre pur sur une plaque de verre, à la température exactement nécessaire pour le maintenir en fusion, ce qui d'après ses expériences est + 112°,2, on obtient une goutte transparente et presque incolore $S\alpha$; en continuant de chauffer elle devient jaune foncé $S\beta$; et si la goutte est étendue de telle façon qu'un des bords puisse être chauffé plus que l'autre, et cela à une température de 250° à 260°, la place chauffée devient brun foncé $S\gamma$. En observant sous le microscope ce qui se passe, on voit que le brun ne passe pas peu à peu au jaune, mais qu'il y a entre deux une ligne de démarcation bien tranchée qui est même visible après le refroidissement de la goutte. En opérant dans un tube fermé à un des bouts et sur une plus grande quantité de soufre, on retrouve également une ligne de démarcation bien distincte entre $S\beta$ et $S\gamma$. Si l'on observe les changements que subit le soufre dans cette opération, on retrouvera aussi les mêmes qui se présentèrent sous le microscope avec la goutte seule. Le soufre est d'abord transparent presque incolore, puis jaune foncé et seulement translucide, enfin brun; et quand cette modification a atteint la surface, il est si visqueux qu'on peut retourner le verre sans que le soufre change de place. Chauffé au delà de cette température, il redevient fluide, mais presque noir et entre en ébullition. On a alors du $S\gamma$ fondu qui est presque aussi fluide que l'eau.

En observant le thermomètre pendant la succession de ces phénomènes, on trouve que lorsqu'on chauffe le soufre il monte régulièrement jusqu'à quelque peu au-dessus de 250°, mais au-dessous de 260°, et qu'il est stationnaire pendant que $S\beta$ passe à l'état de $S\gamma$, qu'ensuite enfin il monte jusqu'à + 420° où $S\gamma$ entre en ébullition. Si l'on continue à observer le thermomètre pendant le refroidissement lent, on

voit qu'il baisse régulièrement jusqu'entre 260° et 250° où il reste stationnaire à quelques oscillations près, et qu'ensuite il continue sa marche descendante d'une manière régulière. Ceci prouve que le calorique devient latent pendant le passage de S6 à S7, et qu'inversement en retour il redevient libre.

Comme le soufre peut s'évaporer et se sublimer au-dessous de 250°, il est évident que les modifications isomériques ont chacune leur gaz, et que le gaz jaune foncé, qui a déjà fait le sujet de recherches antérieures et qui pèse trois fois plus que le gaz du soufre ne devrait peser d'après les calculs, est le S7 et non le gaz Sα qui, probablement, est la modification du soufre qui entre dans nos sulfures ordinaires.

M. *Frankenheim* remarqua qu'en chauffant du soufre à une température moins élevée que celle de l'ébullition, il se forme des bulles de gaz qui atteignent souvent une dimension plus considérable que celle de la masse de soufre fondu elle-même, et qui se condensent sans résidu par le refroidissement. Il suppose que ces bulles de gaz pourraient bien être formées par le gaz S6.

Voici les conclusions que M. *Frankenheim* tire de ses résultats :

1° Les corps isomériques ont des points de fusion et des points d'ébullition différents, et leurs gaz ont probablement dans différents cas des pesanteurs spécifiques différentes.

2° Par l'élévation de température la modification A passe à la seconde modification B à un certain point *m*°.

3° A ne peut point exister à une température plus élevée que *m*°, mais B peut naître et se maintenir au-dessous de *m*° ; mais son existence au-dessous de cette température n'a le plus souvent que peu de stabilité.

4° Si B rencontre A à une température inférieure à *m*°, il commence à se transformer en A au point de contact, et la métamorphose se propage ensuite à partir de ce point plus ou moins rapidement suivant les corps en présence. (Ces derniers mots font allusion aux observations sur le salpêtre dont nous avons fait mention dans le rapport annuel de 1838, p. 77, et à la métamorphose beaucoup plus rapide de S7 en S6 pendant le refroidissement qui a lieu lorsque toute la quantité de soufre n'a pas été transformée en S7.)

5° Le contact de corps étrangers, surtout quand il est suivi par une forte secousse ou par un frottement, produit aussi la même métamorphose quand la température est au-dessous de *m*°. Néanmoins, il n'en n'est pas toujours ainsi.

6° La métamorphose est très-souvent accompagnée d'un développement de chaleur. — Malgré la grande analogie de cette métamorphose avec le passage de l'état liquide à l'état solide, on doit bien se garder d'envisager ces phénomènes comme étant de la même espèce. Les corps

isomériques doivent plutôt être envisagés comme des corps tout à fait différents qui n'ont qu'une seule propriété (la composition) en commun, mais qui, sous le point de vue physique, sont bien plus dissemblables que des corps isomorphes.

Les recherches de cette nature sont très-précieuses, surtout quand elles sont faites dans un sens aussi scientifique où l'expérimentateur laisse parler les faits sans traduire leur langage par des hypothèses ampoulées. Nous devons espérer que ce savant distingué n'abandonnera pas de sitôt l'important sujet qu'il a embrassé.

Nous sommes maintenant à même de comprendre l'erreur qu'on commettrait en calculant le poids atomique du soufre d'après le poids de S7 que donne l'expérience, et que le véritable poids du gaz du soufre calculé au moyen de celui de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux est le seul exact; c'est aussi celui qui est d'accord avec le poids atomique du soufre. Nous trouvons, en outre, que cette différence entre les deux pyrites de fer natifs qui ont tant embarrassé le cristallographe Haüy doit provenir de ce que l'un d'eux renferme $S\alpha$ et l'autre $S\beta$, quand même nous ne pouvons pas déterminer laquelle de ces deux modifications du soufre appartient à l'un ou à l'autre.

Je rappellerai à cette occasion que le mot *isomérie* qui désigne des corps différents composés du même nombre d'atomes, des mêmes éléments, ne peut pas être employé pour désigner la cause de dissemblance dans les propriétés, telle qu'on en rencontre dans le soufre, le carbone, le silicium et peut-être plusieurs autres corps encore. Le mot isomérie exprime le rapport qui existe entre le formiate éthylique et l'acétate méthylique, mais il n'est pas applicable aux états différents que peuvent présenter les corps simples et où ils possèdent des propriétés différentes. Peut-être devrait-on remplacer ce nom par une autre dénomination mieux adaptée, telle que *allotropie* (de ἀλλότροπος qui signifie d'une qualité différente), ou bien état allotropique.

Il pourra dès lors exister plus d'une cause pour ce que nous appelons isomérie, savoir : 1° l'allotropie, si en effet l'exemple des deux pyrites de fer que nous avons cités plus haut dépend de ce que l'un renferme $S\alpha$ et l'autre $S\beta$; 2° la position relative différente des atomes d'une combinaison dont les deux éthers susnommés présentent un exemple si frappant, en ce que 2 CH^2, qui est placé dans l'acide de l'acétate méthylique, se trouve dans la base du formiate éthylique; et 3° l'allotropie peut dans certains cas avoir lieu en même temps qu'un groupement différent d'atomes.

Opinions chimico-théoriques en général. — Dans les rapports annuels de 1837, p. 72, et 1838, p. 84, j'ai mentionné un travail chimico-théorique de M. *Persoz* qui nous laissait dans l'attente d'un

travail plus détaillé. Ce dernier a paru cette année (1), et renferme les bases de cette théorie chimique. M. *Persoz* y fait un examen clair et profond de plusieurs opinions théoriques qu'on a fait valoir successivement, tant dans la chimie générale que dans ses branches particulières. Ces détails seront lus avec grand plaisir par tout ami de la science, et probablement même par celui qui ne sera pas pleinement satisfait de ce que l'auteur a mis à la place de ce qu'il croyait pouvoir rejeter avec raison. Ce n'est pas le moment maintenant de rendre compte du contenu de cet ouvrage important, dont nous avons du reste retracé différents points dans le rapport annuel de 1838, p. 84. Cependant, il ne sera pas déplacé de rappeler ici brièvement les passages les plus caractéristiques de M. *Persoz*.

Le premier consiste en ce que deux corps simples ne peuvent pas se combiner en plus d'une proportion, savoir : celle qui se forme de préférence; tels sont l'eau, l'oxyde nitrique, l'acide sulfureux, le suroxyde manganique, l'acide arsénieux, etc., etc. Cette combinaison joue alors le rôle de corps simple, dont 1 atome se combine avec 1 ou plusieurs atomes de l'élément électro-positif ou de l'élément électro-négatif. Le bioxyde hydrique est donc composé de 1 atome d'eau et de 1 atome d'oxygène, l'acide sulfurique de 1 atome d'acide sulfureux et de 1 atome d'oxygène, l'acide hyposulfureux de 1 atome d'acide sulfureux et de 1 atome de soufre, et représente l'acide sulfurique dans lequel 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de soufre; l'acide nitreux est une combinaison de 2 atomes d'oxyde nitrique et de 1 atome d'oxygène, etc., etc. Dans cet ouvrage, M. *Persoz* a passé en revue toute la chimie et toutes les combinaisons connues, même les fossiles, et a déterminé les combinaisons des éléments qu'il envisage comme les combinaisons primitives, et a montré de quelle manière on doit concevoir les autres combinaisons comme formées des premières. Il a tâché de montrer en outre que cette opinion n'était point *arbitraire*, en exposant les rapports suivant lesquels les corps se combinent quand on peut les déterminer sous forme gazeuse. Comme preuve de l'exactitude de son opinion, il compare la composition de l'acide sulfurique avec celle de l'acide cyanique. Le second renferme 2 volumes de cyanogène et 1 volume d'oxygène, tout comme le premier renferme 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène, et se compose d'oxygène et de la seule combinaison du soufre avec l'oxygène, tout comme l'acide cyanique se compose d'oxygène et la seule combinaison de l'azote avec le carbone. Ces vues théoriques sont développées avec tant de clarté et un style si persuasif qu'on est épris au premier moment; mais après un peu de réflexion

(1) Introduction à la Chimie moléculaire, par J. Persoz. Strasbourg, 1839. 885 pages in-8°.

le charme disparaît. Les preuves qui viennent à l'appui de ce qu'il avance sont parfaitement exactes, mais elles ne prouvent pas ce qu'on voulait leur faire prouver; car tous les phénomènes doivent avoir lieu de la même manière sans cette supposition, et ces preuves peuvent aussi bien servir à confirmer l'opinion ordinaire, qui est celle que M. *Persoz* veut rejeter. Une hypothèse, qui repose sur des faits qui ont lieu nécessairement sans cette hypothèse, pourrait avec raison être considérée comme arbitraire, et n'a ni plus ni moins de valeur qu'une opinion individuelle. Si un chimiste prétend que l'acide sulfurique est composé de 1 atome de soufre et de 3 atomes d'oxygène et qu'un autre soutienne qu'il est composé de 1 atome d'acide sulfureux et de 1 atome d'oxygène, le résultat sera le même : tous deux ont raison; ils ont seulement exprimé la même chose d'une manière différente. Si le défenseur de la seconde opinion veut prouver que la première est fausse, il faudra le prouver, mais non par des faits qui sont aussi bien des conséquences immédiates de la première opinion que de la seconde, mais par des faits incompatibles avec la première et en harmonie parfaite avec la seconde. Ce n'est que de cette manière qu'on peut renverser des théories admises et en établir de nouvelles; dans le cas contraire, la nouvelle théorie n'est qu'une variation dans l'énoncé, qui peut être fort ingénieuse du reste, mais qui amène rarement un avantage pour la science. En outre, si ces combinaisons, qu'on envisage comme les seules possibles entre deux éléments, s'effectuaient toujours entre le même nombre d'atomes, la proposition aurait une tournure plus positive, mais il n'en est rien; et dès lors on retombe dans un arbitraire dépendant de l'opinion individuelle sitôt qu'on veut déterminer cette combinaison unique parmi un grand nombre de combinaisons renfermant les deux mêmes éléments. Du reste, dire que l'acide hyposulfureux est de l'acide sulfurique dans lequel 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de soufre n'est autre chose qu'un jeu de mots; car il est entièrement incompatible avec nos théories chimiques actuelles de supposer que 1 atome d'oxygène dans un acide puisse être remplacé par 1 atome du radical de l'acide. Si l'on voulait épuiser la conséquence de ce jeu de mots, il nous conduirait à envisager un métal comme étant son oxyde dans lequel l'oxygène serait remplacé par un même nombre d'équivalents du métal, opinion qu'aucun chimiste ne voudrait partager sérieusement.

Venons maintenant à un autre des points que M. *Persoz* avance et qui mérite une plus grande attention; il consiste à calculer le poids d'un corps sous forme solide, son poids atomique étant donné. Le problème est certainement encore loin d'être resolu, mais le grand nombre de faits rapportés qui s'accordent avec le calcul et avec l'expérience montre qu'il peut y avoir du vrai qui, par une recherche mathématique

plus approfondie, pourrait peut-être conduire à une loi déterminée. Voici la manière dont M. *Persoz* raisonne : il suppose d'abord que le poids atomique relatif de chaque corps, tant simple que composé, transformé en gaz, devrait avoir sous cette forme, ou bien le même volume que le poids atomique de l'oxygène, ou bien des multiples de ce volume suivant les deux séries 2, 4, 8, 16, 32 et 64, ou bien 3, 6, 12, 24 et 48. Il suppose, en outre, que, lorsqu'on compare le véritable poids du gaz, calculé d'après le gaz hypothétique avec le gaz de l'eau, les mêmes rapports doivent exister entre le poids de l'eau et celui du corps résultant de la condensation du gaz; d'où l'on voit qu'il calcule la pesanteur spécifique d'un corps par son poids atomique. Je n'examinerai point ici l'exactitude de ses suppositions; je me bornerai seulement à donner des exemples de la manière dont il calcule.

100 grammes d'oxygène ou son poids atomique équivalent à 70 litres de gaz oxygène. 1294,5 ou le poids atomique du plomb correspondant devraient alors donner ou bien 70 litres de gaz de plomb, ou bien 2, 4, 8..... fois 70 litres = 140, 280, 560..... litres. La méthode ne donne aucun moyen de prévoir lequel de ces chiffres est celui qui existe en vérité. Il suppose que 1294,5 grammes de plomb donnent 140 litres de plomb gazéiforme, ce qui équivaut à deux fois le volume de l'équivalent de l'oxygène. Si donc on divise 1294,5 par 140, on aura le poids d'un litre de gaz de plomb $\frac{1294,5}{140} = 9,2464$. De la dernière supposition, c'est-à-dire que le poids spécifique du gaz de l'eau est à celui du gaz du plomb comme celui de l'eau est à celui du plomb, il s'ensuit maintenant que, puisque 1 litre de gaz d'eau pèse 0,8003 gr., on a la proportion 0,8003 : 9,2464 : : 1 : 11,553. La pesanteur spécifique du plomb pur est, d'après l'expérience, 11,445.

En appliquant le même calcul au sel ammoniac qui renferme, comme on le sait, 1/2 volume de gaz ammoniac et 1/2 volume de gaz chlorhydrique, on obtient 280 litres de gaz ammoniac et 280 litres de gaz chlorhydrique combinés sans condensation; donc 560 litres (=70,8) gaz de sel ammoniac; d'où il suit que chaque litre pèse 1,196; car le poids atomique du sel ammoniac est 669,61 et qu'il s'agit de diviser par 560; mais le poids d'un litre de gaz d'eau ou 0,8003 : 1,196 : : 1 : 1,49. L'expérience a donné en moyenne, pour le poids spécifique du sel ammoniac, 1,483. Le maximum est 1,54, et le minimum 1,42.

Il essaya alors d'adapter son calcul au sucre de canne cristallisé. Son poids atomique $C^{12}H^{22}O^{11}$ est 2154,524. S'il donne, sous forme de gaz, 24 fois le volume de l'oxygène ou 70 × 24 = 1680 litres de gaz, chaque litre pèsera 1,2824 grammes, et on aura la proportion 0,8003 : 1,2824 : : 1 : 1,603. Le poids spécifique du sucre déterminé directement par l'expérience est 1,607. Ce parfait accord est surprenant, et il aurait une valeur encore plus grande si, par exemple, dans le der-

nier calcul, le multiple 24 provenait d'une cause théorique. M. *Persoz* n'en a cité aucune, il est donc clair qu'il l'a trouvé par le tâtonnement comme pour le plomb.

Il a ajouté à cette exposition les résultats calculés pour 40 autres corps. En voici le tableau :

NOMS DES CORPS.	MULTIPLE du volume de l'équivalent de l'oxygène.	POIDS calculé de 1 litre de gaz.	POIDS spécifique calculé.	POIDS spécifique trouvé.
Cobalt	1/2	7.0824	8.732	8.5
Arsenic (1)	1	6.715	8.382	8.3
Platine	1	17.621	22.01	22 6
Manganèse (2)	1	4.941	6.176	6.0
Zinc	1	5.7604	7.19	7.215
Palladium	1	9.513	11.88	11 8
Phosphore (3)	2	1.401	1.45	1.77
Sélénium	2	3.533	4.416	4.3
Soufre (4)	2	1.437	1.79	1.99
Argent	2	9.654	12.07	10 542
Acide titanique	2	3.597	4.49	4.5
Suroxyde manganique	2	3.893	4.86	4 85
Oxyde cuivreux	3	4.245	5.31	5.30
Cinabre	3	6.981	8.72	8.10
Sulfure argentique	4	5.545	6.931	6.96
Arragonite	4	2.258	2.82	2.80
Carbonate barytique	4	4.404	5.5	5.
Carbonate plombique	4	5.967	7.4	6 94
Carbonate strontianique	4	3.299	4.1	3.9
Sulfate barytique	6	3.471	4.338	4.32
Sulfate strontianique	6	2.735	3.41	3.6
Chlorure barytique	6	3.094	3.867	3.86
Oxyde antimonique	6	4.554	5.69	5.70
Acide arsénieux	6	2.952	3.689	3.7
Chrômate plombique	6	4.872	6.09	6.1
Sulfite carbonique (carbure de soufre	6	1.139	1.423	1.275
Chlorure sodique	6	1.746	2.183	2.2
Sulfite arsénieux	8	2.756	3 44	3.4
Sulfure antimonique	8	3.975	4.94	4.82
Chlorure mercureux	8	5.311	6.636	6.5
Iodure plombique	8	5.132	6.415	6.23
Iodure potassique	12	2.463	3.079	3.078
Nitrate potassique	12	0.900	1.12	1.10
Sulfate magnésique cristallisé	16	1.381	1.726	1.75
Sulfate zincique cristallisé	16	1.599	1.998	2.0
Sulfate ferreux cristallisé	16	1.442	1.80	1.84
Sulfate cuivrique cristallisé	12	1.856	2.32	2.3
Sulfate sodique cristallisé	24	1.200	1.63	1.55
Alun cristallisé	64	1.325	1.65	1.7
Acide acétique ($\bar{A}\ H_2O$)	12	0.900	1.12	1.10

(1) Le poids spécifique de l'arsenic que donne l'expérience n'est pas 8.03 comme nous l'avons écrit ici, mais 5.7, et lorsqu'il a été à moitié fondu préalablement, il est, d'après M. Guibourt, 5.959. Il est bon de rappeler que le calcul sous-entend le demi-équivalent de l'arsenic ou son atome simple.

(2) Le poids du manganèse, d'après l'expérience, n'est pas 6, mais 8.013.

(3) Il y a ici une grande différence entre le phosphore et l'arsenic, qui consiste en ce qu'on considère l'atome simple de ce dernier comme produisant un volume de gaz égal à celui de l'oxygène, tandis que pour le phosphore l'atome simple donnerait un volume de gaz double de celui de l'oxygène.

(4) Le multiple du volume du gaz du soufre devrait, d'après l'expérience, être 1/3. D'après le poids du gaz du soufre, calculé au moyen de l'hydrogène sulfuré, son poids spécifique devrait être 1. Le chiffre 2 qui est placé dans la colonne n'est donc basé sur aucun fait.

Ce grand nombre de faits concordants et ces approximations ne peuvent pas être un pur effet de hasard. Il faut nécessairement qu'il y ait une cause quelconque qui préside à cette harmonie; mais cette cause n'est pas encore trouvée. Si l'on entre dans un détail critique de ces données, on trouvera sans peine que le poids calculé d'un litre de gaz n'est aucunement le poids véritable; ainsi le sulfite carbonique, qui se compose de 1 volume de vapeur de carbone et de 2 volumes de vapeur de soufre, condensés exactement de 3 à 2 volumes, a pour poids spécifique 2,6565, et 1 litre de son gaz pèse, d'après les expériences de deux chimistes différents, MM. Gay-Lussac et Despretz, 3,4557 et 3,4558, et point 1,139, chiffre qu'on trouve dans la colonne et qui équivaut à peu près à un tiers de litre. Essaie-t-on de calculer de la même manière le poids spécifique de l'alcool ou de l'ether en comparant le poids de 1 litre de leur gaz avec le poids de 1 litre de vapeur d'eau, on n'arrivera pas mieux à leur poids spécifique. Cette conséquence paraît cependant être vraie qu'il existe un multiple ou un sous-multiple du volume que le corps devrait prendre à l'état de gaz dans le cas où, en le comparant à un poids atomique relatif, il pourrait avoir le même volume que l'oxygène qui correspond exactement au poids spécifique à l'état de condensation ordinaire. Mais ce multiple ou ce sous-multiple n'indique point du tout le volume véritable que le corps possède à l'état de gaz. S'il y existe un rapport, il reste maintenant à en déterminer la cause, de telle manière que le multiple puisse être trouvé *à priori* et sans avoir recours, pour le calcul, à ce poids spécifique déjà connu, dans lequel cas toute l'invention aurait une faible valeur théorique. En attendant, on pourra probablement tirer plusieurs conséquences importantes de la comparaison des multiples des corps composés avec ceux de leurs éléments constituants. Pour ne pas m'engager trop dans des considérations hypothétiques, je suis obligé de renvoyer le lecteur à l'ouvrage même de M. *Persoz* s'il désire connaître l'échafaudage de principes que cet auteur élève sur ces fondements.

M. *Persoz* a calculé, en outre, le volume relatif des équivalents chimiques en prenant celui de l'oxygène comme unité. Ce calcul consiste simplement à diviser le poids atomique P par le poids spécifique D pour avoir le volume V, d'après la formule $\frac{P}{D} = V$. D'après M. *Persoz*, le calcul conduit au même chiffre pour le volume spécifique de plusieurs corps différents; ainsi le nombre 336 est le même pour le chlore liquide, l'iode, le chlorure barytique, le chlorure strontianique, le chlorure sodique, l'acide sulfurique hydraté $H^2O\ SO^3$, les sulfates barytique, strontianique et calcique, ainsi que pour l'acide arsénieux et l'oxyde antimonique. Avec le nombre 168 s'accordent l'alumine, l'oxyde ferrique, l'oxyde chrômique, l'oxyde cuivreux et le sulfure cuivreux Cu^2S. Pour le nombre 224, on a le sulfure argentique et le carbonate calcique (spath

calcaire). Pour 448, le chlorure potassique, le chlorure ammonique, le sulfate potassique, le gypse hydraté et l'iodure plombique. Pour 672, le nitrate potassique et l'iodure potassique. Pour 896, $MgO\ SO^3 + 7H^2\ O$, $ZnOSO^3 + 7H^2O$ et $SO^3\ FeO + 6\ H^2O$. Pour 3584, l'alun d'alumine cristallisé et l'alun d'oxyde de chrôme. Il paraîtrait d'après cela : 1° que le volume spécifique varie suivant les combinaisons des corps entre eux ; et 2° que, puisqu'un si grand nombre de corps ont le même volume spécifique en commun, il doit exister un certain chiffre fondamental dont ces volumes seraient des multiples. C'est effectivement ce que M. *Persoz* croit avoir trouvé dans le volume spécifique de l'eau = 112, dont la moitié 56 jouirait de la propriété d'être un sous-multiple des volumes spécifiques par les nombres des deux séries 1, 2, 4, 8, etc., et 3, 6, 12, 24, etc., etc.

M. *Persoz*, qui rejette cette preuve de l'existence de corps isomorphes, que l'isomorphie repose sur un même nombre d'atomes combinés de la même manière, nie aussi qu'elle pourrait trouver un appui dans les volumes spécifiques de corps combinés. Pour qu'il y ait isomorphie, il faut, d'après son opinion, que des corps qui possèdent le même volume spécifique et des propriétés physiques analogues se combinent entre eux.

Je parlerai de ses théories des composés organiques, quand j'en serai à la chimie organique.

Calcul *à priori* du poids spécifique des combinaisons. — M. *Kopp* (1) a fait une recherche mathématique dans le but de calculer *à priori* le poids spécifique que prennent les corps dans leur combinaison. Ce n'est pas la première fois que des essais de ce genre ont été faits, nous en avons même cité dans ce Rapport ; mais ils ont généralement conduit à des résultats si peu d'accord avec les choses admises, qu'on voit facilement qu'ils reposent sur des hypothèses défectueuses.

M. *Kopp* a abordé ses expériences par le calcul du volume spécifique de tous les corps simples dont le poids atomique et le poids spécifique sont connus. Il s'est servi, dans ce but, de la même formule que M. *Persoz*. Au lieu de faire suivre le tableau qu'il a composé, calculé d'après les poids atomiques, en prenant le double atome d'hydrogène comme unité de poids atomiques, et ne renfermant que les corps simples dont il avait besoin dans ses calculs, je vais exposer un autre tableau, calculé d'après les poids atomiques ordinaires, dans lequel le volume spécifique du soufre s'approche assez de l'unité, et dans lequel je cite tous les corps simples dont le volume spécifique peut se calculer maintenant, c'est-à-dire dont on peut trouver le poids spécifique avec un certain degré d'approximation.

(1) Pogg. Ann., XLVII, 133.

CORPS SIMPLES.	POIDS spécifiques.	VOLUMES spécifiques.	CORPS SIMPLES.	POIDS spécifiques.	VOLUMES spécifiques.
Carbone (diamant)	3.5	2.184	Palladium.........	11.8	0.564
Soufre............	2.0	1.006	Rhodium..........	11.0	0.592
Phosphore........	1.77	1.098	Argent............	10.5	1.287
Sélénium..........	4.32	1.145	Mercure (solide)...	14.39	0.880
Arsenic............	5.959	0.789	Cuivre.............	8.83	0.448
Chlore.............	1.33	1.664	Bismuth...........	9.83	0.902
Brome..............	2.97	1.647	Etain..............	7.285	1.009
Iode...............	4.95	1.596	Plomb.............	11.445	1.131
Chrôme............	5.09	0.692	Cadmium.........	8.604	0.810
Molybdène........	8.62	0.694	Zinc (fondu).......	6.862	0.587
Tungstène.........	17.40	0.680	Zinc (forgé)........	7.245	0.559
Antimoine.........	6.70	1.204	Nickel (fondu).....	8.38	0.441
Tellure............	6.2455	1.284	Nickel (forgé).....	8.82	0.419
Or................	19.26	0.6454	Cobalt.............	8.5131	0.433
Osmium...........	10.0	1.2445	Fer................	7.8439	0.432
Iridium (natif).....	23.55	0.5238	Manganèse........	8.013	0.432
Iridium (réduit)....	15.683	0.7865	Potassium.........	0.86	5.697
Platine............	21.45	0.575	Sodium............	0.972	2.991

Il ne faut envisager ces volumes spécifiques que comme des approximations, car les poids spécifiques ne peuvent pas, d'une manière générale, être représentés par des nombres rigoureux, et cela par plusieurs raisons ; le poids spécifique de plusieurs corps varie par des causes mécaniques ; il y a, par exemple, une différence de 5 p. 100 entre les volumes du zinc et du nickel fondus et les volumes de ces mêmes métaux forgés. L'iridium natif a précisément les 2/3 du volume de l'iridium obtenu au moyen de l'oxyde d'iridium séché dans une forte presse et réduit ensuite par une calcination au rouge blanc. Quelques métaux sont plus denses à l'état fondu qu'à l'état ferme. Il n'y a donc pas d'état normal pour lequel on puisse déterminer le poids spécifique. Le poids spécifique de plusieurs corps a été déterminé par mégarde au moyen de substances qui n'étaient pas parfaitement pures. Or, comme on ne peut pas déterminer les poids spécifiques avec autant de rigueur que les poids atomiques, la détermination des volumes spécifiques ne peut pas acquérir un plus grand degré d'exactitude que les poids spécifiques desquels ils dépendent. Ce tableau conduit cependant à certaines considérations. M. Kopp fait remarquer que les volumes spécifiques des corps haloïdes simples sont très-sensiblement les mêmes. Celui de l'iode est un peu moindre, mais c'est celui de l'iode à l'état solide, les deux autres sont pris à l'état liquide. Il faut observer aussi que ces corps, à l'état de gaz, prennent un volume 450 fois plus considérable que celui qu'ils ont à l'état de condensation ; qu'il existe une certaine analogie dans les volumes spécifiques de corps qui forment des groupes possédant des propriétés chimiques analogues, tels que le chrôme, le tungstène et le molybdène, ainsi que le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, et on pourrait y ajouter le cuivre. Leurs

volumes sont, d'une manière assez approchée, les 2/3 de ceux des trois précédents. Les volumes de l'étain et du soufre sont égaux. Le platine, l'iridium, le palladium et le rhodium ont assez sensiblement le même volume, qui est le 1/3 de celui des haloïdes. Le sélénium, le tellure, l'antimoine et l'osmium ont presque les mêmes volumes spécifiques, et l'arsenic les 2/3 de ce dernier. Le potassium a sensiblement un volume double de celui du sodium et 14 fois celui du fer, du manganèse, etc., etc., et 10 fois celui du platine et des métaux qui l'accompagnent. Le plomb a un volume double de celui de ces derniers. L'argent, l'antimoine, le tellure et l'osmium ont à peu près un volume spécifique double de celui de l'or. On pourrait faire encore plusieurs comparaisons de ce genre; mais elles sont dépourvues d'intérêt tant que les chiffres qu'on compare ont trop peu de rigueur pour que nous puissions réellement envisager avec assurance les chiffres approchés comme des nombres identiques. On voit cependant que le sujet vaut bien une recherche, et qu'il faudrait tâcher d'arriver à des chiffres aussi exacts que possible pour calculer de là le volume spécifique.

Pour atteindre son but, M. Kopp a supposé que, lorsque des corps se combinent, le volume spécifique de l'élément électro-négatif change aussi bien que celui de l'élément électro-positif, et que le volume de la nouvelle combinaison, qui n'est pas la somme des deux volumes primitifs, dépend du changement de volume de chacun en particulier; il a tâché de determiner ce changement de volume par le calcul. Pour ne pas m'écarter du but de ce rapport, j'engage le lecteur à chercher les calculs et les résultats spéciaux dans le mémoire même; je me bornerai à rapporter les résultats généraux.

1. *Oxydes.* Il se présente ici la circonstance fâcheuse pour le calcul que le poids et le volume spécifiques de l'oxygène solide sont inconnus. Le résultat du calcul se rapproche assez, dans plusieurs cas, du poids atomique trouvé par l'expérience; il est tantôt un peu plus fort, tantôt un peu plus faible que ce dernier, et, dans d'autres cas, il varie déjà par le premier chiffre. Ceci prouve que les données générales, pour arriver à un calcul exact, manquent encore à l'heure qu'il est. Avec les oxydes de mercure, par exemple, il se présente la singularité que l'oxyde mercurique a un poids spécifique plus élevé que l'oxyde mercureux, quand même il renferme un atome de mercure de moins pour chaque atome d'oxygène. Ceci peut néanmoins provenir de ce qu'on n'a pas pu, jusqu'à present, obtenir l'oxyde mercureux dans un état convenable pour déterminer avec exactitude son poids spécifique, et qu'alors on le trouve trop léger. Le calcul s'accorde bien avec le poids spécifique de l'oxyde mercureux, mais donne un résultat par trop faible pour l'oxyde mercurique.

2. *Sulfures.* Les sulfures paraissent peut-être plus faciles à calculer,

puisque le poids et le volume spécifique de leurs deux éléments est connu ; mais les poids spécifiques présentent de si grandes différences entre eux qu'aucun calcul n'a pu donner une approximation passable.

Le poids et le volume spécifiques des deux éléments étant connu, M. Kopp a comparé les poids spécifiques calculés et observés avec le poids spécifique que le mélange des éléments devrait avoir sans qu'il y eût combinaison chimique ; de là, il arrive au changement de volume que les deux éléments subissent par la combinaison.

3. *Chlorures, bromures et iodures.* Ici le calcul s'approche en quelque sorte des résultats de l'expérience, mais dans quelques cas il y a des écarts très-considérables. Les iodures présentent la particularité que le mélange possède un poids spécifique plus élevé que la combinaison chimique; l'iodure potassique fait néanmoins exception. Quant aux bromures, la différence entre le poids spécifique du mélange et celui de la combinaison n'est pas très-considérable, cependant la combinaison a un poids un peu plus élevé que le mélange. Dans les chlorures, au contraire, les combinaisons sont beaucoup plus pesantes que les mélanges ; le chlorure potassique et le chlorure sodique ont un poids presque double de celui du mélange des deux éléments. M. Boullay a aussi fait la même observation (Rapport ann. 1831, p. 44, éd. s.); il trouva que les iodures possèdent un volume plus grand que le mélange de leurs éléments, et que le chlorure potassique a un volume plus petit que celui du potassium qu'il renferme. Cependant ces trois classes sont en général isomorphes.

4. *Oxysels.* Les carbonates, sulfates et nitrates se rapprochent beaucoup plus du calcul que les corps précédents, quand même il se présente aussi des exceptions. Les combinaisons ont ici toutes, sans exception, un poids spécifique plus fort que les mélanges.

M. Kopp a aussi exposé les formules du calcul pour l'opinion qui envisage les oxysels, comme des composés formés de la réunion d'un métal avec un haloïde résultant de la combinaison de l'acide avec l'oxygène de la base. Les résultats, dans cette hypothèse, ne sont pas parfaitement les mêmes que lorsqu'on suppose un acide et une base ; ils se rapprochent, tantôt plus, tantôt moins, du poids atomique trouvé par expérience, que de celui qui dérive du calcul d'un acide et d'une base, et ne s'en écartent en général pas davantage. Cette manière a, dans tous les cas, l'avantage de pouvoir être appliquée à des sels, dont le poids atomique de la base n'a pas pu être déterminé tel que l'oxyde ferreux pour le calcul duquel on part du métal.

Quand on essaie de déterminer par le calcul le poids spécifique d'un métal, au moyen de différentes combinaisons, on n'arrive jamais à des résultats concordants. En calculant ainsi le poids spécifique du calcium, au moyen de la chaux, on est arrivé à 1,15, tandis qu'au moyen du sul-

fate calcique on trouve 2,15. En prenant une moyenne des résultats obtenus, tant au moyen de l'oxyde qu'au moyen du sulfate, il arriva au résultat suivant pour les métaux que nous allons nommer.

	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
Aluminium.	1,55	1,104
Magnesium..	1,01	1,568
Calcium.	1,64	1,561
Baryum.	4,85	1,879
Strontium (1). . . .	2,86	1,914

La valeur que ces chiffres peuvent avoir est très-incertaine, mais ils montrent cependant d'une manière irrécusable le fait que le magnesium et le calcium ont des volumes spécifiques égaux, ainsi que le baryum et le strontium. M. Persoz a aussi remarqué que d'après ses calculs la baryte et la strontiane ont des volumes spécifiques égaux. Mais ce résultat ne peut pas être déduit du calcul, en divisant le poids spécifique de ces terres par leur poids atomique; car alors la strontiane aurait le volume spécifique 1,647 et la baryte 2,025. M. Kopp conclut de là qu'on ne doit pas envisager les sels comme des oxysels, mais comme des sels haloïdes, dans lesquels un métal peut être échangé par un autre; il montre, en outre, de quelle manière se font les échanges par volumes égaux entre le chlore, le brome et l'iode d'un côté, et le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt, le cuivre, etc., etc., de l'autre. Mais nous ne devons pas procéder avec autant de légèreté, car l'isomorphie renferme encore autre chose, quand même l'égalité de volume pourrait avoir quelque influence.

Ce qui précède concerne, en premier lieu, la différence entre les volumes de la strontiane et de la baryte; il est évident, puisque leurs métaux ont le même volume et que ces mêmes volumes se combinent avec le même volume d'oxygène, qu'il ne peut pas exister entre leurs oxydes une différence telle que le calcul l'amène, et bien moins encore que le volume spécifique de la baryte soit plus considérable que celui de la strontiane. Il doit nécessairement exister une faute dans le poids atomique de ces terres, et on le conçoit facilement, vu la grande affinité qu'elles possèdent pour l'eau, dont la présence fait arriver à des poids spécifiques erronés. Si nous supposons que les poids spécifiques des métaux que nous venons de citer, tout en ne s'approchant pas des

(1) D'après le calcul de M. Kopp, le volume spécifique de ce métal serait 1,881; mais il est calculé d'après un poids atomique plus faible que celui qui est généralement admis; même celui-ci ne se fonde pas sur des expériences bien sûres, et mériterait d'être déterminé plus exactement.

rapports véritables, soient justes d'une manière relative, le strontium a pour poids atomique 2,86, et la strontiane, d'après le poids spécifique dont M. Kopp se servait, a 3,93, et dès lors 1 vol. de strontium combiné avec 1 vol. d'oxygène se serait condensé en 1 vol. moindre de 1/3 de celui du strontium. Mais si le poids spécifique de la baryte est 4,73 et celui du baryum 4,55, le volume du métal aurait diminué de très-peu. De telles différences décèlent évidemment des poids spécifiques incertains. Quant à ce qui regarde le calcul d'après l'une ou l'autre des théories qu'on admet pour la constitution des sels, il me paraît clair que lorsque les données dont on part dans les calculs seront parfaitement exactes, on arrivera au même résultat, quelle que soit la théorie adoptée. On ne peut pas dire que dans les sels haloïdes il y ait échange de volumes égaux du corps haloïde, et que ce soit là la cause de l'isomorphie quand les expériences et le calcul montrent d'une manière si évidente que les chlorures sont très-condensés, les bromures un peu, et les iodures au contraire dilatés. Ne faire dépendre l'isomorphie que des substitutions de volumes égaux, quand on classe dans la même série de corps isomorphes, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel avec le zinc, le magnésium et le calcium, quand le nitrate potassique est isomorphe avec le nitrate sodique, le chlorure potassique avec le chlorure sodique, serait évidemment en contradiction avec l'expérience, et prouve que ces opinions ne peuvent pas rendre compte de la cause de l'isomorphie. On ne doit pas oublier la grande question qui se présente ici, savoir : si ces volumes spécifiques sont ceux des atomes, ou bien si ce sont les volumes spécifiques d'agrégations d'atomes ?

On aperçoit sans peine que le premier ne peut pas avoir lieu, car il existe des combinaisons dont le volume est de beaucoup inférieur au volume de chacun de leurs éléments; et que le volume et le poids spécifiques des corps varient suivant qu'on les calcule au moyen de l'une ou de l'autre espèce de leurs combinaisons. Mais si le résultat de ces expériences n'a pas l'importance qui lui reviendrait s'il donnait les volumes spécifiques des atomes, il n'en est pas moins vrai qu'un champ de recherches d'un haut intérêt est ouvert et mérite d'être poursuivi avec tout le détail possible.

Rapports déterminés de la chaleur. — M. *Hess* (1) a publié des expériences dans le but de prouver que la chaleur qui est mise en liberté par des combinaisons chimiques, suit un rapport multiple déterminé. A cet effet, il se procura des combinaisons de l'acide sulfurique avec 1, 2, 3, 4 et 6 at. d'eau; il les mêla en certaines proportions avec une plus grande quantité d'eau ; il observa la température du mélange après

(1) Pogg. Ann., XLVII, 210.

l'opération, et calcula, au moyen de ces données, la quantité de calorique développé par chacune de ces combinaisons.

Voici le résultat de ses recherches :

Poids atomiques.	Chaleur trouvée.	Chaleur calculée.	Multiples.	Différence.
6 H^2O SO^3	43,8	43,8	2	
4 H^2O SO^3	67,2	67,2	3	1
3 H^2O SO^3	93,5	87,6	4	1
2 H^2O SO^3	132,6	131,4	6	2
H^2O SO^3	222,5	217,8	10	4

Un atome d'acide sulfurique anhydre développe une quantité de calorique = 8.

Les rapports de ces multiples ont une grande analogie avec ceux des corps pondérables. M. *Hess* est occupé de recherches plus étendues sur ces rapports de la chaleur.

Équivalents électriques. — M. *Matteucci* (1) a communiqué le résultat d'un travail sur les actions électrolytiques fixes dont M. *Faraday* s'est occupé le premier (Rapport ann. 1835, p. 30, éd. s.). Voici les cinq lois auxquelles il est arrivé :

1° La loi de la force décomposante fixe du courant électrique ne se confirme que dans le cas où la combinaison qui est décomposée ne renferme que l'équivalent de chacun des éléments qui la constituent.

2° Quand on décompose des corps qui renferment l'équivalent de l'un des éléments et plusieurs équivalents de l'autre élément, on observe que la quantité décomposée est moindre que celle qui correspond à des composés formés d'équivalents égaux.

3° La décomposition diminue dans une proportion plus forte que celle suivant laquelle les équivalents de l'un des éléments augmentent. A + 2 B la réduit à la moitié, mais A + 3 B la réduit à 76.

4° Cette diminution a aussi lieu lorsqu'il s'agit de la décomposition de combinaisons du premier ordre entre des corps binaires, mais elle est moins prononcée.

5° Les expériences de M. *Matteucci* conduisent au résultat que A + 4 B ne doit pas se laisser décomposer sensiblement.

Nous ne pourrons porter un jugement sûr sur ces résultats que lorsque nous connaîtrons les expériences qui y ont conduit.

Courant électrique, engendré par combinaison chimique. — M. *Bœttger* (2) a mentionné une expérience très-intéressante pour produire un courant électrique par l'influence d'une action chimique. Dans

(1) Comptes-rendus, 1839, 1er semestre, 840.
(2) Ann. der Pharm., XXIX, 77.

ce but, M. *Bœttger* a employé l'expérience bien connue qui consiste à envelopper un cristal de nitrate cuivrique dans une feuille d'étain, à y introduire une goutte d'eau et à le presser légèrement; après quoi il prend feu au bout de peu d'instants. Qu'on prenne un cristal du sel cuivrique bien séché, qu'on l'entoure d'une longue bande de feuille d'étain qui fasse plusieurs tours et dont les deux bouts partent du cristal dans un sens opposé ; qu'on mette en outre les deux bouts en communication avec les deux bouts d'un multiplicateur Cela posé pour produire une action chimique, on perce la feuille d'étain de plusieurs trous, par lesquels on introduit une goutte d'eau sur le cristal. Au même instant l'aiguille se met en mouvement, et quand la décomposition commence, le courant devient si intense que l'aiguille fait plusieurs tours de circonférence. L'action cesse au bout de peu de temps, parce que l'étain fond par la chaleur dégagée. M. *Bœttger* a prouvé que ce n'était pas un effet thermo électrique ; dans ce but, il plaça une lame de platine en communication avec un multiplicateur, il étendit sur sa surface de l'oxalate argentique et le toucha avec un fer chaud; l'oxalate détona, mais il n'y eut pas trace de courant électrique.

Calcul des résultats d'expériences eudiométriques.— M. *Poggendorff* (1) a publié des formules mathématiques pour le calcul des résultats d'expériences eudiométriques qui sont d'un grand prix. Ce n'est pas le but de ce rapport de rendre compte de ces formules ; je renvoie le lecteur au mémoire original.

Poids atomiques. — On a fait plusieurs recherches sur les poids atomiques des corps simples. M. *Clarke* (2) a essayé d'évaluer les circonstances qui peuvent exercer quelque influence sur les pesées, telles que l'influence de l'air qui peut par exemple produire une diminution dans le poids absolu; diminution qui se présente, quand on pèse dans l'air des corps qui possèdent un poids spécifique différent, en ce que le plus léger est plus porté par l'air que le plus lourd. Mais cette erreur, qui peut s'éliminer par le calcul, ne porte que sur des chiffres si éloignés, qu'on peut à la rigueur la négliger pour des corps très-lourds, tels que le plomb et l'oxyde plombique, car les chiffres sur lesquels l'erreur porte ne peuvent cependant pas être déterminés par l'expérience d'une manière exacte. M. Clarke a cherché, en outre, à prendre une moyenne de plusieurs expériences différentes; ainsi, par exemple, il a calculé le poids atomique du plomb en général, d'après les expériences d'autrui, au moyen de la composition de ses oxydes, sulfate et nitrate, et de là il a tiré les poids atomiques du plomb, du soufre et de l'azote ; il a calculé le poids atomique du carbone, d'après mes expériences sur le tartrate et le para-

(1) Pogg. Ann., XLVI, 622.
(2) The Athenæum, 1839, p. 675.

tartrate plombique. Voici un tableau comparatif de ses résultats et des résultats ordinaires :

	Maximum.	Moyenne.	Minimum.	Poids atom. ordin.
Plomb.. . .	1293,89	1293,27	1292,23	1294,489
Soufre.. . .	200,77	200,09	199,43	201,163
Azote.. . .	177,20	176,31	175,42	177,036
Carbone. . .	75,92	75,26	75,28	76,438

M. *Fownes* (1) a cherché à déterminer le poids atomique du charbon par les analyses de la benzine, de l'huile de naphte, de la naphtaline et de l'essence de térébeuthine ; il est arrivé au nombre 75,75.

M. *Philips* (2) a tâché de prouver que les poids atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du chlore sont entre eux comme les nombres 1, 8, 14, 36, et que ces trois derniers, au moins, sont des multiples exacts du poids de l'équivalent de l'hydrogène.

M. *Penuy* (3) a aussi fait quelques essais sur les poids atomiques : il a fait l'analyse du chlorate potassique ; il a transformé le chlorure potassique en salpêtre, au moyen de l'acide nitrique, et ce salpêtre de nouveau en chlorure potassique par l'acide chlorhydrique, en comparant chaque fois les poids obtenus ; il a fait, en outre, les mêmes expériences avec les sels sodiques et argentiques, et est arrivé à des résultats numériques qui s'écartent si peu des poids atomiques admis généralement, que je ne les rapporterai pas. Le but de ses expériences était d'examiner si les poids atomiques des corps en général sont réellement des multiples exacts de celui de l'hydrogène ; il est arrivé à un résultat négatif.

AFFINITÉ CHIMIQUE. — M. *Gay-Lussac* a annoncé qu'il publierait, dans une série de mémoires, des considérations spéciales sur les affinités chimiques, et a déjà livré au public la première partie (4) qui traite de la *cohésion*. Il a essayé de prouver que, dans l'acte de la double décomposition, la cohésion ne joue pas le rôle que *Berthollet* lui attribue dans sa Statique chimique. *Berthollet* supposait que l'insolubilité d'un corps dans l'eau dépend de ce que l'affinité de l'eau pour le corps n'est pas assez forte pour vaincre la cohésion de ce dernier ; d'où il résulte que, dans ses vues théoriques, l'insolubilité et une grande cohésion sont à peu près synonymes. M. *Gay-Lussac* a prouvé d'une manière très-ingénieuse qu'il ne peut pas en être ainsi, car un même corps traité par un dissolvant à des températures où il peut prendre la forme solide aussi bien que la forme liquide, ne présente aucune différence dans la pro-

(1) L. and E. Phil. Mag., XV, 62.
(2) Ibid., XIV, 359.
(3) Ibid., 219.
(4) Ann. de ch. et de ph., LXII, 407.

gression de solubilité aux environs du point de fusion, ce qui devrait cependant être une conséquence nécessaire de la supposition de *Berthollet*, puisque la cohésion est au moins mille fois plus forte dans un corps solide que dans son état liquide. Les exemples de dissolution dans lesquels la solubilité atteint son maximum à une certaine température, et au delà de laquelle elle diminue de nouveau, comme dans le chlore et le sulfate sodique, sont dus à des changements intérieurs; ainsi le chlore entre 0° et 8° donne naissance à un hydrate très-soluble dans l'eau, mais qui n'existe plus au-dessus de 8°. La dissolution montre au-dessous de 8° la solubilité de l'hydrate et au-dessus celle du chlore anhydre (1). M. *Gay-Lussac* passe ensuite à l'évaporation des corps volatils, et montre que la tension croît proportionnellement à la température, sans que le passage de l'état solide à l'état liquide donne lieu à quelques irrégularités aux environs du point de fusion, ce qui cependant devrait être le cas si la différence dans la cohésion exerçait quelque influence sur la tension. Ceci le conduit à comparer l'acte de la dissolution avec l'évaporation, et à envisager la dissolution d'un corps dans l'eau, comme son évaporation dans ce milieu, qui, analogue à la tension, augmente avec la température. La différence entre les deux états consiste seulement en ce que dans l'évaporation la répulsion des molécules est suffisante pour maintenir le corps à l'état de gaz, tandis que dans la dissolution il faut que l'affinité du dissolvant pour le corps vienne à leur secours pour les y maintenir également distribuées.

Il arrive certainement très-souvent qu'on se fasse comprendre plus facilement par des comparaisons, mais je crois qu'elles ne sont nullement applicables dans les sciences exactes. Veut-on néanmoins conserver une comparaison, qu'on garde alors la comparaison journalière qui me semble être tout aussi bonne. On dit, par exemple, qu'un sel fond dans l'eau. Quand un sel se dissout dans la moitié de son poids d'eau ou quand il tombe en déliquescence à l'air, l'idée de la fusion me paraît plus exacte que de dire que le sel condense de l'air la moitié de son poids d'eau pour s'y évaporer. M. *Gay-Lussac* ajoute que l'affinité de l'eau pour les molécules d'un corps qui s'y dissout lui est nécessaire pour qu'elles se tiennent en suspension dans la liqueur. Si la solubilité ne peut pas s'expliquer sans une pareille affinité qui, comme toute autre, augmente ou diminue avec la température, alors on peut très-bien se passer de la comparaison de la fusion et de l'évaporation pour s'en rendre compte, et cette affinité sera entièrement suffisante.

(1) M. *Gay-Lussac* ne donne aucune explication sur les phénomènes de solubilité du sulfate sodique, sur lesquels il veut revenir plus tard. Ils sont cependant exactement les mêmes. Le sulfate sodique hydraté cesse d'exister à une température supérieure à celle où sa solubilité atteint son maximum.

M. *Gay-Lussac* s'imagine que lorsqu'on mêle plusieurs sels qui peuvent se décomposer mutuellement, il arrive « un véritable pêle-mêle entre les acides et les bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases et réciproquement. » Il en résulte un équilibre auquel il donne le nom d'*équipollence* ou d'indifférence de permutation. Si l'une des nouvelles combinaisons formées est insoluble dans l'eau, l'équilibre est dérangé, et la combinaison insoluble s'en sépare. Une combinaison insoluble ne peut pas se séparer avant qu'elle soit formée, et la cohésion ne peut pas non plus agir auparavant; de là il résulte que dans cette circonstance l'action de la cohésion est nulle, et que le principe de *Berthollet* est inexact.

Mais maintenant rendons justice à *Berthollet*. Il avait certainement tort de supposer que l'insolubilité et les états de peu de solubilité n'étaient que des degrés différents de la cohésion qui ne pouvait être vaincue par le dissolvant que très-peu, ou point du tout; mais remplaçons cela par des degrés différents d'affinité, ou par une absence d'affinité entre le dissolvant et le corps solide; changeons le mot cohésion contre insolubilité et peu de solubilité, et comparons maintenant la manière dont *Berthollet* explique ce qui se passe dans un mélange de plusieurs sels dissous qui échangent mutuellement leurs éléments avec le pêle-mêle et l'équipollence cités plus haut; je ne doute pas que la comparaison ne soit très-favorable pour l'opinion de *Berthollet*.

M. *Gay-Lussac* traite ensuite le cas où la précipitation ne s'effectue pas immédiatement; ce qui dépend, selon lui, de la lenteur ou de l'inertie qui se manifeste dans le changement, quand l'affinité est faible des deux côtés; il expose différents exemples dans le but de prouver qu'il y a vraiment échange quand on mêle plusieurs sels ensemble. Je n'en ferai cependant pas mention, car ce sont des faits constatés depuis long-temps, et qui rendent toute nouvelle preuve superflue.

MÉTALLOÏDES; HYDROGÈNE; ÉCOULEMENT DE L'HYDROGÈNE COMPARÉ A CELUI D'AUTRES GAZ. — M. *Osann* (1) a fait des expériences dans le but de comparer la facilité avec laquelle l'hydrogène et d'autres gaz s'écoulent au travers d'une ouverture d'un diamètre donné. Il se servit de deux cloches de verre de même dimension, munies de tubulures à robinet, terminées par des plaques de laiton où l'on avait pratiqué des trous de même grandeur. On plongea les deux cloches jusqu'au robinet dans une cuve pneumatique. La durée de l'expérience était la même pour les deux cloches. L'une d'elles renfermait de l'hydrogène. En comparant ce qui restait, on avait les quantités relatives écoulées pendant le même temps. Pour que ces expériences fussent tout à fait exactes, il aurait fallu que l'écoulement se fît de la même

(1) Jour. für pr. Chemie, XVIII, 492.

cloche, par les mêmes trous, et que l'on eût comparé le temps employé pour l'écoulement d'un même volume sous une pression et à une température fixes et déterminées. Voici les résultats des expériences telles qu'elles ont été faites :

Hydrogène	10,000
Oxygène	3,61
Gaz acide carbonique	3,60
Gaz oléfiant	3,85
Gaz oxyde nitrique	3,91
Hydrogène sulfuré	4,12
Azote	4,20

Ces nombres ne sont point en rapport avec le poids spécifique des gaz.

COLORATION DE LA FLAMME DE L'HYDROGÈNE. — M. *de Bibra* (1) a fait des expériences diverses sur la couleur que différents sels communiquent à la flamme de l'hydrogène. Les sels potassiques la colorent distinctement en violet, quoique faiblement ; les sels sodiques, en jaune intense ; les sels barytiques, en vert clair ; les sels strontianiques, en rouge très-intense ; les sels calciques, en rose ; les sels bismuthiques et mercuriques, en bleuâtre ; les sels cuivriques, en vert ; les combinaisons d'arsenic et d'antimoine, en blanc. Les sels plombiques ne produisent aucune coloration. D'après les expériences de M. *de Bibra*, la flamme de l'hydrogène sulfuré provenant du traitement du sulfure strontianique par des acides ne brûle pas avec une couleur rouge, comme il en avait été question.

EAU. — La discussion qui s'est élevée pour décider de la personne qui a réellement découvert la composition de l'eau est du plus haut intérêt pour tout ami de la science. Généralement on attribue cette découverte importante à deux savants : *Cavendish* d'un côté, qui en fit le sujet de longues investigations dont il communiqua les résultats à la Société royale le 15 janvier 1784, et dans lesquelles il considérait l'oxygène comme de l'eau privée de son phlogistique ; et, de l'autre côté, *Lavoisier*, qui, deux mois avant *Cavendish*, présenta un mémoire à l'Académie des sciences de Paris au mois de novembre 1783, dans lequel il prouva que l'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène, et que si l'hydrogène et l'oxygène brûlent, ils se réduisent en eau dont le poids est égal à celui des deux gaz employés. D'après ces mémoires, la découverte devrait nécessairement être attribuée à Lavoisier, si des circonstances, sur lesquelles je reviendrai plus bas, n'eussent donné lieu à l'en priver, lors même que la véritable explication selon les idées théo-

(1) Jour. für pr. Chemie, XVI, 176.
(2) Edinb. new Ph. Journ., XXVII, 316.

riques qu'il a fondées ne peut lui être disputée. Lord *Brougham* (2) a publié une note importante qui tend à prouver qu'aucun de ces deux chimistes n'a été le premier à énoncer par écrit la composition de l'eau. Cet honneur revient au célèbre *James Watt*, qui, malgré ses connaissances en chimie, ne fit aucune recherche à cet égard, mais se borna seulement à saisir et à juger les idées de ses contemporains sous un point de vue clair et net. Voici en peu de mots l'histoire de la découverte de la composition de l'eau : *Warltire* écrivit à *Priestley* une lettre datée du 18 avril 1781, dans laquelle il dit qu'il avait remarqué comme lui que, lorsqu'on brûle ensemble de l'air inflammable et de l'air atmosphérique dans un ballon sec, il se recouvre d'une rosée d'humidité. *Priestley* publia cette lettre la même année dans la seconde partie de ses Experiences and observations relating toxarious branches of natural philosophy. Ce fait avait attiré l'attention de *Priestley*, ainsi que celle de *Cavendish*, et tous deux commencèrent des recherches sur ce sujet. *Priestley* communiqua dans une lettre ses résultats à *Watt* sans pouvoir en donner une explication satisfaisante. *Watt* approfondit le sujet et lui répondit le 26 avril 1783 en ces termes : « Let us now » consider what obviously happens in the case of the deflagration of the » inflammable and the dephlogisticated air. These two kinds of air » unite with violence, the become red hot, and, uponcooling, totally » desappear. When the vessel is cooled a quantity of water is found » in it, equal to the weight of the air employed. This water is then the » only remaining product of the process, and *water*, *light* and *heat* » are all the products. Are we not then authorized to conclude, that » water is composed of dephlogisticated air and phlogiston deprived » of their latent and elementary heat; that dephlogisticated or pure » air is composed of water deprived of its phlogiston and united to » elementary heat and light; that the latter are contained in it in a » latent state, so as not to be sensible to the thermometer or to the » eye; and if light be only a modification of heat, or a circumstance » attending it, or a component part of the inflammable air, then pure » dephlogisticated air is composed of water, deprived of its phlogiston » and united to elementary heat. »

(Considérons actuellement ce qui arrive quand on brûle de l'air inflammable avec de l'air déphlogistiqué. Les deux gaz se combinent avec violence, deviennent rouge de feu, et après le refroidissement ils laissent un petit résidu d'eau dont le poids est égal à celui des gaz employés. L'eau est donc tout ce qui reste, et *eau*, *lumière* et *chaleur* tout ce qui a été produit. Ne sommes-nous donc pas pleinement autorisés à en conclure que l'eau se compose d'air pur et de phlogistique privé de leur chaleur latente ou élémentaire; que l'air pur est composé d'eau privée de son phlogistique et combinée avec de la chaleur et de la

lumière élémentaires; que, dans la combinaison, ces dernières sont insensibles tant au thermomètre qu'à l'œil; et que si la lumière n'est autre chose qu'une modification de la chaleur, ou une circonstance accompagnant son dégagement à l'état libre, ou un élément de l'air inflammable, l'air pur devra nécessairement être composé d'eau privée de son phlogistique et combinée avec de la chaleur élémentaire?)

L'opinion que ces mots renferment sur la nature de l'eau est énoncée avec les termes usités alors en chimie, et si l'on voulait les traduire dans le langage habitué, c'est-à-dire remplacer air pur ou déphlogistiqué par oxygène, et air inflammable et phlogistique par hydrogène, on aurait l'expression de l'opinion adoptée aujourd'hui. Cette lettre fut remise à sir *Josephe Banks*, président de la Société royale, pour en faire lecture à une prochaine séance. Cette lecture fut fort long-temps différée, et lorsque plus tard il fut question de nouveau de lire la lettre, *Watt* lui-même s'y opposa, en disant qu'il fallait attendre encore quelque temps pour que *Priestley* pût achever les expériences dont il était occupé. En attendant, *Lavoisier* et *Cavendish* publièrent leurs expériences, et ce ne fut qu'alors que la lettre de *Watt* fut lue, à sa prière, publiquement à la Société royale le 22 avril 1784, et fut imprimée dans les Transactions de cette année (t. LXXIV, p. 333). Il est ainsi évident que *Watt* était arrivé au même résultat que *Cavendish*, mais huit mois avant ce dernier. *Cavendish*, de son côté, avait fait un pas de plus, en énonçant qu'au lieu d'envisager l'air inflammable comme du phlogistique, il fallait le considérer plutôt comme de l'eau phlogistiquée.

Dans le fond les deux opinions n'en font qu'une, mais celle de *Watt* renferme évidemment quelque chose d'obscur qui ne rend pas bien compte de ce que devient l'hydrogène. Lorsque *Watt* déclara plus tard qu'il avait considéré l'air inflammable et le phlogistique comme synonymes (Phil. Trans., t. LXXIV, p. 331, dans une note), le mémoire de *Lavoisier* était déjà publié et tout était éclairci; il ne s'agissait plus que de disputer la priorité au chimiste français. Lord *Brougham* conclut de tout ceci, que c'est à *Watt* que la science doit la découverte de la composition de l'eau, sans refuser pour cela à *Cavendish* et à *Lavoisier* d'y avoir pris part.

Cette intéressante recherche historique qui donne une si belle preuve du génie de *Watt* est aussi intéressante pour un critique impartial, car elle fait connaître la part de la découverte qui revient à *Lavoisier*; et si on ne peut pas attribuer exclusivement la découverte entière à ce dernier, il n'en est pas moins vrai qu'il y était pour beaucoup plus qu'on ne voulait le lui accorder.

Revenons maintenant sur ce que nous avons dit plus haut. *Warltire* avait remarqué que le vase en verre dans lequel on faisait détoner l'hydrogène avec l'air se recouvrait d'humidité; mais il ajouta dans

sa lettre à *Priestley* qu'il avait appris de lui à faire la combustion dans un vase de verre, et qu'il avait remarqué, ainsi que lui (as you did), qu'il se déposait de l'humidité. Cette première observation fondamentale appartiendrait donc à *Priestley*, qui cependant, durant toute sa vie, a contesté l'opinion qui se développait sur la composition de l'eau. *Watt* saisit, avant tout autre, une explication exacte du phénomène; il trouva qu'il se forme de l'eau par la combustion des deux gaz, et prononça probablement comme supposition que le poids de l'eau et celui des deux gaz était le même. Il envisageait l'oxygène comme de l'eau déphlogistiquée, mais il ne s'exprima point dans son explication sur ce qu'était devenu l'air inflammable. On ne peut pas attribuer une grande valeur à l'explication qu'il donna de son opinion après que la question fut décidée, car quand on connaît la solution du problème, il n'est plus difficile de donner à ses mots une interprétation qui rende claire une idée qui ne l'était pas auparavant. *Cavendish*, qui devait certainement connaître les opinions de *Watt* et de *Lavoisier*, déclara que l'oxygène était de l'eau déphlogistiquée, et donna la préférence à cette opinion, tout en accordant qu'il serait plus exact d'envisager l'air inflammable comme de l'eau phlogistiquée que comme du phlogistique. Mais cette explication prouve qu'il ne se faisait pas encore une idée bien nette de la composition de l'eau, car si l'oxygène était de l'eau sans phlogistique et l'hydrogène de l'eau avec un maximum de phlogistique, ils devraient avoir tous deux le même élément pondérable. *Lavoisier* mit en pleine évidence par l'expérience que l'eau se compose de deux corps pondérables, l'oxygène et l'hydrogène; ce fait fut connu de *Cavendish* quand il exposa le résultat de ses expériences. On peut donc dire avec toute justice que *Watt* et *Cavendish* s'étaient approchés bien près du but, mais que *Lavoisier* seul l'a atteint.

L'histoire de la science s'est donné beaucoup de peine pour attribuer la découverte de la composition de l'eau à *Cavendish*, dont le mérite à cet égard est sans contredit très-considérable. Il est positif qu'il a fait et pensé lui-même tout ce qu'il a énoncé, sans s'inquiéter de ce que d'autres faisaient ou pensaient. Mais pour consolider chez lui l'honneur de la découverte, on a voulu rabaisser le mérite de *Lavoisier*, on a voulu faire de ce dernier un plagiaire de *Cavendish*. *Lavoisier* fit une partie de ses recherches au mois de juin 1783, en présence de sir *Charles Blagden*, un ami intime de *Cavendish*, et qui a fait connaître plus tard qu'il avait communiqué les résultats de *Cavendish* à *Lavoisier*. Admettons, s'il est possible, qu'il lui ait fait part de tout ce que renfermait le mémoire de *Cavendish*, lu deux mois après celui de *Lavoisier*; ce dernier aurait été alors dans le même cas que *Watt* et *Priestley*, mais l'honneur qu'il a à la découverte n'aurait pas été diminué le moins du monde, car personne n'avait soupçonné avant lui que l'eau est composée

de deux corps pondérables bien distincts. On a avancé que la différence des opinions entre *Watt* ou *Cavendish* et *Lavoisier* ne consistait que dans la langue chimique, qu'on n'avait qu'à traduire la première en termes de la seconde pour avoir la même idée. Il n'en est cependant pas ainsi. Ils envisageaient l'oxygène, l'hydrogène et l'eau comme des états différents d'un seul et même corps pondérable; Lavoisier prouva que l'eau est composée de deux corps pondérables particuliers, et *c'est précisément en cela que consiste la découverte.*

Maximum de densité de l'eau et de dissolutions aqueuses. — M. *Despretz* (1) a communiqué un travail détaillé sur le maximum de densité de l'eau et des dissolutions aqueuses. Nous avons donné les résultats généraux de ce travail dans le rapport de 1838, p. 80 (éd. s.).

Il détermine par l'expérience les changements de densité de l'eau entre 4° et le point d'ébullition, et calcule d'après cela un tableau pour chaque degré entre 4° et 100°; je retracerai ici le résultat de 10 en 10 degrés. En supposant le volume de l'eau égal à 1000 à la température de + 4°, il augmente

à 10°	de	0,2684
20°	—	1,79
30°	—	4,33
40°	—	7,73
50°	—	12,05
60°	—	16,98
70°	—	22,55
80°	—	28,85
90°	—	35,66
100°	—	43,15

Soufre. — Je rappellerai ici, où il est question du soufre, les recherches importantes que M. *Frankenheim* a faites sur les trois états différents de ce corps et que nous avons citées, p. 5.

Sa dilatation a l'état de fusion. — M. *Despretz* (2) a fait quelques essais sur la dilatation du soufre à l'état de fusion. Les expériences qui ont été faites sur la dilatation des corps par la chaleur ont conduit à admettre que le coefficient de dilatation est constant pour les corps gazeux, et qu'il croît proportionnellement à la température pour les corps solides et les corps liquides. M. *Despretz* a remarqué que la dilatation du soufre fait une exception à cette loi, et que le coefficient diminue par une augmentation de température dans la proportion qui suit :

(1) Ann. de ch. et de ph., LXX, 1.
(2) Pogg. Ann., XLVI, 134.

De 110° à 130°	le coefficient est		0,000622
—	150°	—	582
—	200°	—	454
—	250°	—	428

Ces rapports s'accordent fort bien avec ceux que M. *Frankenheim* observa.

Soufre précipité. — M. *Henri Rose* (1) a montré que le précipité de soufre dans le lac Sulfuris présente un état tout différent de celui que possède le soufre précipité par un acide, d'une dissolution d'un hyposulfite. Le lait de soufre renferme de l'hodrygène sulfuré, tandis que ce dernier ne se produit point dans la précipitation des hyposulfites par un acide. Le premier précipité est blanc, le second jaune. Quand on fond le précipité blanc, il dégage de l'hydrogène sulfuré qu'on peut recueillir dans une dissolution plombique où il produit un précipité abondant. Le précipité jaune, ainsi que les fleurs de soufre bien lavées et séchées, ne donnent que peu ou point de traces d'hydrogène sulfuré.

Pluie de soufre. — M. *Dulk* (2) a rapporté qu'après un orage accompagné d'éclairs, qui éclata à Osterrode en Prusse le 22 avril 1836, on trouva une poudre jaune dans l'eau qu'on avait recueillie dans deux cours. Cette poudre était grossière; les grains avaient la dimension de petits grêlons, atteignaient même la grosseur d'un poids, et formaient pour ainsi dire des gouttes demi-transparentes et fragiles qui se laissaient pulvériser entre les doigts. En conservant cette poudre, elle devint d'un jaune plus foncé, durcit et ne se laissa plus pulvériser entre les doigts. L'expérience prouva que cette poudre était du soufre à un beaucoup plus grand degré de pureté que celui du commerce. MM. *Dulk* et *Lange* insistèrent auprès du magistrat d'Osterrode pour apprendre des propriétaires de ces cours ce qui s'était passé. Ceux-ci, ainsi que les domestiques, déclarèrent qu'il n'y avait point eu de soufre avant l'orage, et qu'au contraire après l'orage, il y en avait eu soit dans les cours, soit dans les égouts, et qu'on en trouva le plus dans des vases vides, soit des tonneaux chez un marchand, et des vaisseaux de cuivre chez un chaudronnier.

Ce phénomène est de la nature des pluies mélangées de matières étrangères dont nous avons parlé dans le rapport de 1821, p. 109-111 (éd. s.). Elles méritent qu'on en prenne note pour qu'on arrive plus tard à une explication.

Formation d'acide sulfurique aux dépens d'oxysels. — M. *Henri Rose* (3) a montré qu'il se forme de l'acide sulfurique quand on fait pas-

(1) Pogg. Ann., XLVII, 164

(2) Brandes's Archiv. der Pharmacie, XIX, 80.

(3) Pogg. Ann., XLVII, 161.

ser un courant d'hydrogène sulfuré dans des dissolutions chaudes de sel ferrique, tandis qu'il ne s'en forme point à la température ordinaire. Un mélange de chrômate potassique avec un acide libre tel que l'acide acétique présente le même phénomène. On obtient, au contraire, de l'acide sulfurique à froid en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans des dissolutions d'iodate et bromate potassique; mais on n'en obtient ni à chaud ni à froid au moyen de dissolutions de chlorate et de surchlorate potassique.

M. *Bonjean* (1) a observé, dans les cabinets de bain d'Aix en Savoie, de l'acide sulfurique formé par l'hydrogène sulfuré qui s'échappe de l'eau ; l'acide se dépose sur les parois de ces robinets et y exerce une action destructive. La température de l'eau est + 55° et celle de l'air ambiant est de quelques degrés inférieurs.

Sulfate d'oxyde nitrique. — M. *Henri Rose* (2) nous a fait connaître le sulfate d'oxyde nitrique, corps très-intéressant et inconnu jusqu'alors. On l'obtient en exposant à l'abri du contact de l'air une couche très-mince d'acide sulfurique anhydre à l'action du gaz oxyde nitrique. L'acide absorbe ce dernier et donne naissance à un corps dur, incolore et qui ne fume pas. Il y a quelque difficultés à obtenir un acide parfaitement saturé, parce que la combinaison qui se forme empêche le gaz de pénétrer dans l'intérieur. Il fond et sublime à une température plus élevée. (Cette propriété devrait pouvoir être mise à profit pour obtenir un acide saturé, si la sublimation s'opérait dans une atmosphère de gaz oxyde nitrique.) La température à laquelle il se volatilise est trop élevée pour permettre d'en déterminer le poids sous la forme de gaz. Exposé à l'air, il tombe en déliquescence, absorbe de l'oxygène et renferme ensuite du sulfate d'acide nitreux. Quand il est récemment préparé, l'eau privée d'oxygène en dégage de l'oxyde nitrique en abondance; et si l'air vient à agir sur lui, il dégage des vapeurs rutilantes quand on lui ajoute une plus grande quantité d'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans l'altérer et en grande abondance; la dissolution est incolore et ne fume pas. En la chauffant, il n'abandonne point d'oxyde nitrique, la liqueur devient jaune, et redevient incolore après le refroidissement. En le mélangeant avec de l'eau, il dégage de l'oxyde nitrique. Une dissolution de sel ferreux devient noir quand on la traite par du sulfate d'oxyde nitrique. L'alcool en est transformé sur-le-champ en nitrite éthylique. L'éther ne donne pas lieu à un changement analogue. Le sulfate d'oxyde nitrique absorbe le gaz ammoniac, l'oxyde nitrique est décomposé et il se forme du sulfate ammonique. Il est composé de $NO + SO^3$ ou $N^2 O^2 (So^3)^2$. Les résultats de l'analyse oscillaient autour de celui de la théorie.

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 112.

(2) Pogg. Ann., LII, 605.

M. *Rose* aujoute qu'il est fort probable que la combinaison $N^2 O^4$ comprise entre l'acide nitrique et l'acide nitreux et qu'on envisage comme $N^2 O^3 + N^2 O^5$, est composée de $N^2 O^5 + NO$ ou de $N^2 O^2 + 2 N^2 O^5$.

Phosphore, acide phosphorique anhydre. — M. *Marchand* (1) a indiqué une méthode pour préparer l'acide phosphorique anhydre facilement et en quantité plus considérable. On place un creuset de porcelaine au fond d'une grande capsule en porcelaine; sur ce creuset, comme pied, on pose une petite capsule de porcelaine ou seulement le couvercle du creuset, avec quelques morceaux de phosphore pur et sec. Cela posé, on recouvre le creuset d'une grande cloche de verre tubulée dont le bouchon donne passage à deux tubes ouverts, l'un d'eux est d'un grand calibre et l'autre d'un calibre moindre.

Le plus large des deux tubes descend dans la cloche presque jusqu'au creuset, mais il n'est pas nécessaire qu'il dépasse de beaucoup le bouchon en dehors de la cloche. Le plus mince est coudé en dehors de la cloche. Au travers de ce dernier, on introduit dans la cloche de l'oxygène séché préalablement sur du chlorure calcique et de l'acide sulfurique, et quand l'air atmosphérique est à peu près remplacé par de l'oxygène, on allume le phosphore au moyen d'un fil de fer rouge qu'on introduit par le tube droit et qu'on retire aussitôt après. Quand le phosphore a fini de brûler, on fait arriver de nouveaux morceaux de phosphore par le tube droit; ils s'enflamment immédiatement d'eux-mêmes. Si la cloche s'échauffe par trop, il faut attendre qu'elle soit refroidie avant d'introduire du phosphore, car elle pourrait facilement se casser sans cette précaution. De cette manière, on peut dans un temps très-court brûler 1/4 de livre de phosphore et en retirer 1/2 livre d'acide phosphorique anhydre. Après l'opération, on détache l'acide de la cloche au moyen d'une cuiller, on le tasse et on l'introduit rapidement dans un vase qui peut se fermer hermétiquement. Cette expérience est tout à fait convenable à être montrée dans des cours.

Phosphore et acide nitrique. — M. *Schoubein* (2) a attiré notre attention sur les phénomènes qui se présentent dans la préparation de l'acide phosphorique au moyen du phosphore et de l'acide nitrique. L'opinion générale consistait à admettre que le phosphore se dissout en passant à l'état d'acide phosphorique, et en réduisant l'acide nitrique à l'état d'oxyde nitrique. M. *Schoubein* a trouvé qu'il n'en était pas ainsi, même quand on se sert d'un excès d'acide nitrique. Le phosphore se dissout avec dégagement d'acide nitrique, et produit une liqueur incolore qu'on peut ensuite concentrer sans qu'elle donne de fort long-

(1) Journ. für pr. Chemie, XVI, 373.
(2) Ibid., XVI, 121.

temps des indices d'altération. Mais quand il ne reste à peu près que la moitié du volume primitif de l'acide nitrique, l'oxyde nitrique recommence à se dégager avec violence, la liqueur devient jaune, mais se décolore de nouveau par le refroidissement. Les mêmes circonstances se représentent en continuant de chauffer, enfin il se dégage aussi de l'hydrogène phosphoré, dont les bulles s'enflamment quand elles crèvent à la surface du liquide si l'on opère dans un vase ouvert. En continuant de chauffer jusqu'à cessation complète de tout dégagement de gaz, la liqueur redevient peu à peu incolore, de jaune qu'elle était, et est entièrement transformée en acide phosphorique.

En faisant l'expérience dans une capsule ouverte, on aperçut, pendant la concentration et le dégagement postérieur de gaz, qu'il se séparait successivement des corps solides qui se redissolvaient ensuite de nouveau avec dégagement de gaz. Le premier était verdâtre, le dernier jaune rouge ou noir bleuâtre. Il ne chercha pas à découvrir quels pouvaient être ces corps. M. *Schoubein* conclut de ses expériences que lorsqu'on dissout du phosphore dans l'acide nitrique, il ne se forme au premier moment que de l'acide phosphoreux; car si, lorsque le phosphore est dissout dans l'acide nitrique, on verse ce dernier dans une solution de chlorure mercurique, il y a formation de chlorure mercureux. Le dégagement d'hydrogène phosphoré est en effet une propriété de l'acide phosphoreux. Il envisage la couleur jaune qui se montre vers la fin de la concentration à l'aide de la chaleur, comme l'indication de la présence d'une combinaison d'acide phosphoreux avec de l'acide nitreux.

M. *Buchner j.* (1) a rejeté les expériences de M. *Schoubein* et est arrivé aux mêmes résultats et aux mêmes conclusions. Il n'a cependant pas observé ces corps solides flottants dont M. *Schoubein* parle. Il avait bien remarqué à d'autres occasions des flocons noirs qui se séparaient pendant la concentration, mais il était convaincu qu'ils n'étaient autre chose que de l'arsenic réduit provenant du phosphore qui en renferme une petite quantité.

Il est grand dommage qu'aucun de ces deux chimistes n'ait saturé la première dissolution dans l'acide nitrique avec un alcali, précipité l'acide phosphorique par du nitrate plombique, et enlevé ce dernier au moyen d'hydrogène sulfuré, car alors on aurait pu reconnaître facilement dans quel état d'acidification le phosphore s'y trouve. Il est très-probable qu'il se forme le même acide qu'on obtient quand on laisse le phosphore s'acidifier dans l'air libre. — Quant à la combinaison jaunâtre qui devient incolore par le refroidissement, il paraîtrait que les recherches de M. *Rose*, dont il a été question sur la dissolution de sulfate d'oxyde nitrique dans de l'acide sulfurique concentré, renferment la solution de l'énigme.

(1) Buchner's Repert. Z. R, XXVI, 215.

Hydrogène phosphoré et sa combinaison avec l'acide iodhydrique. — Les expériences de M. *Leverrier* sur la cause de l'inflammabilité spontanée de l'hydrogène phosphoré (Rapp. de 1836, p. 76, éd. s.), ont engagé M. *Rose* (1) à tenter quelques essais dans le but d'en donner une explication plus plausible. M. *Rose* a trouvé que l'hydrogène phosphoré, préparé d'une manière convenable, peut se conserver plusieurs années tant à l'obscurité qu'exposé aux rayons directs du soleil, sans qu'il se décompose et sans déposer de phosphore. Quand il se dépose du phosphore dans le gaz, cela vient de ce qu'il renferme du phosphore libre à l'état de vapeur, qui cependant se dépose immédiatement à l'entrée du long tube de chlorure calcique refroidi par des mélanges artificiels, au moyen duquel on le sèche.

M. *Gustave Rose* a déterminé la forme de quelques grands cristaux d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré qui s'étaient déposés dans le vase où l'on conservait la combinaison. Il a trouvé que ce n'étaient point des cubes comme on le croyait généralement, mais des prismes carrés terminés par une face perpendiculaire aux arêtes. Plusieurs de ces cristaux présentaient des facettes de troncature sur les angles et les arêtes, ce qui dénote des facettes d'un octaèdre à base carrée du premier et du second ordre. M. *Henry Rose* ajoute à cette occasion, que puisque ce ne sont pas des cubes, ils ne sont pas isomorphes avec le sel ammoniac, et qu'ils ne peuvent du reste pas l'être, puisque l'ammoniaque renferme 1 vol. d'azote et 3 vol. d'hydrogène, tandis que l'hydrogène phosphoré renferme 1 vol. de phosphore et 6 vol. d'hydrogène. Cette conséquence, qui est fondée sur la pesée immédiate du gaz de phosphore, ne peut pas mériter plus de confiance que celle qui repose sur la pesée du gaz de soufre. Elle ne peut donc pas passer comme une preuve de dissemblance entre les volumes relatifs de l'hydrogène phosphoré et de l'ammoniaque.

Oxyde de phosphore. — On connaît la difficulté qu'il y a à obtenir de l'oxyde de phosphore privé de phosphore mélangé mécaniquement, en le préparant au moyen d'un courant de gaz oxygène qu'on dirige sur du phosphore placé sous de l'eau chaude. M. *Bengiesser* le traite ensuite avec un mélange d'acide sulfurique et d'iodate sodique (Rapport de 1837, p. 79, éd. s.). M. *Bœttger* (2) a proposé une autre méthode pour dissoudre le phosphore; il mêle l'oxyde avec du sulfide carbonique, ajoute un volume égal d'alcool anhydre, et secoue vigoureusement le mélange pendant une minute; il laisse à l'oxyde le temps de se déposer, décante la liqueur surnageante, ajoute de nouveau le mélange dissolvant, secoue et laisse déposer. Cela posé, il recueille l'oxyde sur

(1) Pogg. Ann., XLVI, 633.

(2) Ann. der Pharm., XXIX, 82.

un filtre, le lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau, et le fait sécher à l'air, ou plutôt dans le vide au-dessus d'acide sulfurique. L'oxyde sec est rouge-brun.

Méthode facile pour préparer l'acide chlorique étendu et l'acide hyperchlorique. — M. *O. Henry* (1) a fait connaître une méthode facile et peu coûteuse de se procurer de l'acide chlorique et de l'acide hyperchlorique étendus. Elle consiste à se procurer d'abord du fluorure silicico-zincique pur, en le faisant cristalliser; on redissout ensuite les cristaux dans très-peu d'eau, et on fait bouillir la dissolution avec une quantité de chlorate ou d'hyperchlorate potassique correspondante à l'équivalent du sel de zinc, jusqu'à ce que par double décomposition il se dépose du fluorure silicico-potassique insoluble, et que la liqueur renferme le sel zincique de l'acide cherché. On filtre et traite la solution par de l'eau de baryte, dont on ne doit ajouter que le plus petit excès possible. On possède alors le sel barytique, qu'on décompose par la quantité convenable d'acide sulfurique pour avoir les acides cherchés; les autres sels de ces acides s'obtiennent par double décomposition de sulfates après avoir préalablement précipité l'excès de baryte par un courant de gaz acide carbonique.

Acide hypochloreux. — M. *Millon* (2) a tâché d'éliminer par le raisonnement la présence de l'acide hypochloreux et de ses sels pour y substituer l'opinion que ce sont des suroxydes dans lesquels un atome d'oxygène est remplacé par un double atome de chlore, par exemple : $KO\,Cl^2\,O = K \times 2\,O\,Cl^2$. Cette opinion, que je ne puis admettre d'aucune manière, renfermerait aussi l'idée que les chlorures basiques sont des oxydes ordinaires dont une partie de l'oxygène est remplacée par du chlore à équivalents égaux.

Quant à ce qui tient à la composition de l'hypochlorite sodique qui ne s'accorde pas avec la théorie, en ce que le suroxyde sodique ne renferme pas assez d'oxygène, M. *Millon* ajoute que le suroxyde sodique, dont M. *Thénard* n'a jamais déterminé la composition, est représenté par $Na^2\,O^3$ dans les tables de M. *Berzelius*, et que par conséquent ou la théorie, ou la formule est fausse. En attendant, on peut se convaincre facilement que MM. *Gay-Lussac* et *Thénard* ont examiné le rapport de l'oxygène entre le suroxyde et l'oxyde sodique, en jetant un regard dans leurs Recherches physico-chimiques, t. I, p. 150-154, et de plus, qu'ils ont trouvé que les quantités relatives étaient :: 2 : 3. *Davy* a du reste obtenu les mêmes résultats.

M. *Millon* observe que, dans la combinaison décolorante, la potasse

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 347.
(2) Ibid., XXXII, 119.

s'empare d'une quantité de chlore double de celle que la soude s'associe, et que d'après ses expériences le suroxyde sodique se compose de $Na O^2$, composition qui est confirmée par la théorie. Il ne donne aucun renseignement sur la manière dont il a déterminé la composition du suroxyde sodique et de l'hypochlorite sodique.

Il advint plus tard, par des communications particulières, que les faits énoncés par M. *Millon* furent soumis à l'épreuve par M. *Gay-Lussac* qui trouva ses conclusions inexactes, en prouvant l'existence de l'acide hypochloreux et de sa propriété décolorante. En jetant de l'oxyde mercurique dans du chlore gazeux, ce dernier perd sa couleur en fort peu de temps, et se transforme en un gaz composé de 2 vol. de chlore et 1 vol d'oxygène. Ce gaz est soluble dans l'eau, et sa dissolution possède la faculté de décolorer. Il se combine avec les bases, et donne naissance à des sels décolorants.

ACIDE SULFURIQUE ET SURCHLORIDE SULFURIQUE. — M. *Regnault* (1) a fait connaître quelques propriétés de la combinaison qu'il a découverte $S 2 Cl^3 \times 2 SO^3$, quand elle a été produite par une action prolongée des rayons solaires sur le mélange anhydre de l'acide sulfureux et du chlore gazeux (comparer le Rapport précédent, p. 192, la note). Cette combinaison est liquide et s'obtient à l'état pur, c'est-à-dire privée d'un excès de clore, en la distillant sur du mercure ; on a soin de recueillir séparément la première portion qui renferme un peu d'acide sulfureux Sa pesanteur spécifique à + 20° est 1,659; son point d'ébullition est environ + 77°, et la pesanteur spécifique de son gaz est 4,665, le poids calculé est 4,6521. — Il ne donne aucun détail sur la saveur, l'odeur et les autres propriétés de la combinaison pure.

M. *H. Rose* (2) a décrit quelques expériences dans lesquelles il essaie de transformer la combinaison qu'il a découverte $S Cl^6 + 5 SO^3$ dans la combinaison précédente en la distillant sur du chlorure sodique; mais il n'a pas réussi. Les expériences sur son poids spécifique sous forme de gaz sont citées dans le Rapport de l'année précédente. Il a enfin montré une méthode beaucoup plus simple pour la produire que la première ne l'était. Elle consiste à saturer d'abord le chloride sulfurique avec la plus grande quantité de chlore possible, et à melanger le produit avec de l'acide sulfurique de Nordhausen fumant, et à soumettre le tout à la distillation. Il ne passe d'abord que de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre; plus tard, la combinaison en question distille jus-

(1) Ann. de ch. et de ph., LXXI, 445.
(2) Pogg. Ann., XLVI, 167.

qu'à ce qu'il ne reste plus que $SO^3 H^2 O$. Le produit de la distillation renferme $SO^3 H^2 O$ et peut en être dépouillé par des distillations subséquentes faites avec précaution. Si le chloride sulfurique employé renferme un excès de soufre, ce dernier en est séparé par la dissolution dans l'acide sulfurique.

Iode et ses acides. — M. *Rammelsberg* fit quelques essais pour s'assurer si l'acide iodique cristallisé renferme de l'eau ou non. Dans ce but, il dissolva un poids donné d'acide iodique dans de l'eau, et le précipita par du nitrate argentique ; le précipité correspondait à de l'acide iodique anhydre, et lorsque par une température élevée il transforma le sel argentique en iodure argentique où il ne pouvait plus être question d'une petite quantité d'eau retenue par le sel argentique, la nouvelle combinaison correspondit encore à de l'acide iodique anhydre.

Acide sulfurique et suriodide sulfurique. — M. *Lyon Playfair* a décrit une méthode pour préparer la combinaison d'acide sulfurique et de suriodide sulfurique. Il l'obtenait d'abord en distillant du sulfite plombique avec de l'iode, mais il renfermait toujours un excès de ce dernier. Le produit de la distillation était un liquide rouge foncé. Il n'essaya pas de le saturer par du gaz acide sulfureux; cependant il est probable que, lorsqu'on a obtenu une première portion, l'on peut le vaporiser à son gré en faisant entrer tantôt du gaz acide sulfureux sec, tantôt en ajoutant de l'iode. Au lieu de cela, M. *Playfair* se procure une dissolution saturée d'iode dans de l'esprit de bois anhydre, et y fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à refus complet. On sépare l'esprit de bois par la distillation, et les dernières traces, en l'abandonnant à lui-même sous une cloche avec de l'acide sulfurique. De cette manière, on obtient un liquide oléagineux d'une pureté absolue. D'après M. *Playfair*, il possède une saveur très-acide, et produit sur la peau une plaie difficile à guérir. Quand on le distille sur du soufre, il donne un liquide jaune qui abandonne le soufre de nouveau. M. *Playfair* ne donne aucun détail sur la couleur, l'odeur, la pesanteur spécifique, le point d'ébullition, l'action de l'eau, etc., de cette combinaison.

Carbone ; sa réduction des carbonates. — M. *Dœbereiner* (1) a cité comme expérience convenable à faire dans un cours, la manière suivante de mettre la composition de l'acide carbonique en évidence : on introduit au fond d'un tube fermé à un des bouts un mélange de carbonate calcique avec un peu de sodium, et on chauffe à la lampe à esprit-de-vin. Le sodium brûle avec dégagement de lumière, mais sans

(1) Journ. für pr. Chemie, XVII, 125.

explosion aux dépens de l'oxygène de l'acide carbonique. Après le refroidissement on ajoute un peu d'eau, ce qui produit un petit dégagement d'hydrogène, et on dissout la chaux dans un peu d'acide chlorhydrique qui laisse un résidu de charbon qu'on recueille sur un filtre. — Cette expérience réussit tout aussi bien avec du carbonate sodique ou potassique anhydre; il suffit alors de séparer le charbon par de l'eau qui dissout l'alcali.

ACIDES CYANIQUE ET FULMINIQUE. — M. *Duflos* (1) a donné une nouvelle manière d'expliquer la différence entre l'acide cyanique et l'acide fulminique; sa théorie est venue s'ajouter au grand nombre d'essais qui ont été faits sur ce sujet, mais elle n'a pas procuré le moindre éclaircissement à l'idée que nous avons de la différence intime de leurs sels. Le cyanate argentique est représenté d'après cette opinion par $Ag O + Cy^2 O$; quant au corps électro-négatif dans le fulminate argentique, il en fait un corps haloïde composé de $C^2 N^2 O^2$, analogue au sulfocyanogène dans lequel 2 atomes de soufre seraient remplacés par 2 atomes d'oxygène. Ce serait donc un sel haloïde isomérique avec un oxysel. Nous nous bornerons à rappeler à cette occasion, qu'au cas où il existe des corps haloïdes oxygénés, les oxysels sont sans exception des sels haloïdes.

ACIDE CYANHYDRIQUE. — M. *Cooper* (2) a déterminé la réfraction absolue de la lumière de l'acide cyanhydrique, et il a trouvé qu'elle était égale à 0,0035. Il refit l'expérience sur un acide conservé pendant huit ans dans un flacon bouché très-hermétiquement, et trouva que son pouvoir réfractif n'avait point changé.

IODURE CYANIQUE. — M. *Vackenroder* (3) a fait connaître une méthode très-simple de se procurer de l'iodure cyanique. On mélange intimement 3 grammes environ de cyanique mercurique avec 1 gramme 1/2 d'iode; on introduit le mélange dans un tube de verre assez large et fermé à un bout, on le tasse, on coude le tube en angle droit deux à trois pouces au-dessus du mélange, et l'on étire le bout ouvert en une longue pointe. Cela posé, on plonge jusqu'au coude dans un bain d'huile ou de chlorure zincique le bout qui renferme le mélange, et on le maintient pendant deux heures à + 135°. L'iodure cyanique sublime en aiguilles blanches qui se déposent dans la partie froide du tube. Quand l'opération est terminée, on fond la pointe au chalumeau, on sort le tube du bain, on l'étire au coude, on fond la pointe, et l'on peut ainsi conserver l'iodure cyanique jusqu'à ce qu'on en ait besoin.

M. *Marchand* (4) a remarqué que lorsqu'on sature de l'alcool ou de

(1) Archiv. der Pharm., XVIII, 268.
(2) Pogg. Ann., XLVII, 527.
(3) Ph. centr. Bl., 1839, 780.
(4) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 104.

l'éther, même à l'état anhydre, par du cyanogène, ce dernier se décompose et entraîne dans sa décomposition l'alcool et l'éther; il se forme de l'acide cyanhydrique, le corps noir insoluble, de l'urée et plusieurs autres corps, d'où l'on voit que la présence de l'eau n'est point une condition nécessaire aux métamorphoses du cyanogène, qui peuvent aussi bien avoir lieu aux dépens de l'alcool et de l'éther.

Chlorides carboniques. — M. *Regnault* (1) a étudié avec soin les combinaisons du carbone avec le chlore. Il a obtenu une combinaison tout à fait nouvelle correspondant à l'acide carbonique = $C\,Cl^2$. On se procure le *surchloride carbonique* en décomposant le surchloride formylique par le chlore; l'hydrogène s'échappe à l'état d'acide chlorhydrique, 2 atomes de chlore s'y substituent, et l'on obtient de 1 atome de surchloride formylique, 2 atomes de surchloride carbonique. Pour opérer cette décomposition, qui est un peu lente, M. *Regnault* conseille de fondre du surchloride formylique dans une cornue tubulée, munie d'une allonge tubulée, de faire passer par la tubulure de la cornue un courant de chlore sur le chlorure formylique, de distiller ce dernier dans cette atmosphère, et de cohober le produit tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Quand ce dégagement a entièrement cessé, on secoue vivement le produit de la distillation avec de l'oxyde mercurique, jusqu'à disparition complète de l'odeur de chlore, et on le soumet ensuite à une nouvelle distillation. Le surchloride carbonique est un liquide incolore d'une odeur piquante, qui ressemble assez à celle du surchlorure. Sa pesanteur spécifique est 1,599 (la température n'est pas indiquée), son point d'ébullition est +78°. La densité de sa vapeur est 5,245. Il distille sans s'altérer. Quand on fait passer ses vapeurs au travers d'un tube chauffé au rouge, elles se décomposent, du chlore est mis en liberté, et il se forme des combinaisons moins chlorurées, en général du chlorure carbonique, $C\,Cl^2$. On peut le distiller sur du sulfhydrate potassique sans qu'il se décompose; la potasse caustique est également sans action sur sa dissolution alcoolique.

L'analyse conduit à la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	7,86	1	7,95
Chlore.	92,14	4	92,05

Ou bien sous forme gazeuse :

$$\begin{aligned} &1 \text{ vol. de gaz de carbone} &= \;&0{,}8428 \\ &4 \text{ vol. de chlore} &= \;&\underline{9{,}7620} \\ & &= \;&\frac{10{,}6048}{2} = 5{,}3024 \end{aligned}$$

Les cinq volumes simples se sont donc condensés en deux volumes.

(1) Ann. de ch. et de ph., LXXI, 383.

Surchloride carboneux, $C^2 Cl^5$. Ce corps s'obtient, ainsi que nous l'avons vu dans le Rapport précédent, p. 541 (éd. s.), en traitant le surchlorure formyleux par le chlore. Il s'obtient avec la plus grande facilité en exposant aux rayons solaires du chlorure éthylique gazeux, dans un ballon de verre qui renferme du chlore gazeux; on introduit ensuite les deux gaz simultanément en proportion déterminée. Il renferme 1 vol. de chlore et 5 vol. de vapeur de carbone condensés de 4 en 1 vol., et possède un poids spécifique = 8,1645. M. *Regnault* ajoute, qu'il croit avoir produit un surchlorure composé de 1 vol. de vapeur de carbone et 5 vol. de chlore condensés de 4 en 2 volumes et dont le poids spécifique est 4,082, en faisant passer la composition, $C^2 Cl^2$ au travers d'un tube chauffé au rouge et rempli de fragments de verre; mais l'expérience ayant été faite sur une trop petite échelle, il ne la considère pas comme décisive.

Le *chloride carbonique* (1) obtenu d'après la méthode de M. *Faraday* n'entrait pas en ébullition à +71° — 77°, qui est le point d'ébullition que M. *Faraday* lui donne sous l'eau, mais à + 102°. La densité de sa vapeur est d'après l'expérience 5,82. Il renferme :

1 vol. de vapeur de carbone	0,8428
2 vol. de chlore	4,8810
condensés en 1 vol. de chloride	= 5,7238

On se procure facilement (2) le chloride carbonique en dissolvant le surchlorure dans l'alcool, et en versant cette dissolution goutte à goutte dans du sulfydrate potassique; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se précipite du chlorure potassique : la liqueur restante, tirée à clair, abandonne du chloride carbonique quand on l'étend d'eau. Le sulfure potassique seul attaque plus fortement le surchlorure et donne naissance à des produits complexes. Son poids spécifique est 1,6192; il entre en ébullition à +122°.

Le *chlorure carbonique* C Cl ou plutôt $C^2 Cl^2$, s'obtient en faisant passer les vapeurs du surchlorure, plusieurs fois de suite, au travers d'un tube chauffé au rouge; il se dépose sous forme d'aiguilles, sur les parties moins chaudes du tube, d'où on le retire au moyen de l'éther; on chasse l'éther par l'évaporation et on le sublime de nouveau. En le décomposant à l'aide de la chaleur par de la chaux vive, il donna 75,89 parties égales de chlore, correspondant à 1 atome de carbone et 1 atome simple de chlore. On ne l'avait obtenu auparavant qu'une seule fois, et cela même par hasard dans la préparation en grand de l'eau-forte. Sa composition fut alors déterminée par MM. *Faraday et Philips.*

(1) Ann. de ch. et de ph., XXX, 104.
(2) Ibid., LXXI, 372.

Produits de la combustion du charbon dans les hauts-fourneaux. — M. *Bunsen* (1) a fait quelques recherches sur la nature des gaz qui se dégagent pendant la combustion dans les hauts-fourneaux, et sur la différence qu'ils présentent suivant la profondeur à laquelle on les recueille. Voici la manière dont M. *Bunsen* et avant lui M. *Lefstrom* recueillirent les gaz. On plongea un long tuyau en fer, courbé à angle droit à sa partie supérieure, à différentes profondeurs du fourneau, une partie du gaz passe par ce tuyau et peut être enflammé à son ouverture. On vissa ensuite à la partie ouverte de ce tuyau un autre appareil qui consiste en une série de tubes de verre assez larges, mais effilés aux deux extrémités, et qu'on mit en communication entre eux au moyen de petits tubes de caoutchouc. Le premier de ces tubes était le plus grand, il fut rempli de chlorure calcique fondu; on le refroidit artificiellement à l'extérieur, c'est ici que l'eau se déposa. On laissa traverser le gaz assez longtemps de manière à être sûr que tout l'air atmosphérique du tube était chassé et ensuite on fondit à la lampe les extrémités effilées de tous ces tubes. On transporta ces vases pleins de gaz et fermés hermétiquement sur une cuve à mercure où l'on fit passer le gaz dans un endiomètre gradué. On fit absorber le gaz acide carbonique, au moyen d'un morceau de potasse caustique qu'on introduisit par un fil de fer muni à l'extrémité où se trouvait la potasse d'une petite croix en fil de fer dans le but d'empêcher que la potasse ne vînt toucher les parois du verre et y laisser des traces. La diminution du volume donna la quantité d'acide carbonique renfermée dans le gaz. On y introduisit ensuite de l'oxygène pur, dégagé du chlorate de potasse, et le volume du mélange étant déterminé, on le fit détoner au moyen d'une étincelle électrique. On nota la diminution, on fit absorber de nouveau l'acide carbonique formé par de la potasse, et on en détermina le volume. On ne fit aucune correction à l'égard de l'eau formée et qui mêlée au gaz fut absorbée par la potasse. Ensuite on y fit entrer un morceau de phosphore de la même manière que la potasse, et on l'y laissa jusqu'à ce que tout l'oxygène fût absorbé; après quoi on déduisit $\frac{1}{40}$ du volume total pour le phosphore vaporisé. Le résidu était de l'azote. D'après la diminution de volume occasionnée par la détonation, et d'après le volume de gaz acide carbonique formé comparé au volume d'oxygène absorbé par la détonation, M. *Bunsen* calcule, au moyen de formules qu'il indique dans son mémoire, combien ces gaz inflammables renferment d'oxyde carbonique, d'hydrogène pur et de carbure d'hydrogène CH^4.

Voici le tableau qui représente la composition du gaz recueilli à différentes profondeurs, en partant de la surface supérieure.

(1) Pogg. Ann., XL, 193.

PROFONDEUR EN PIEDS.	1.	2.	3.	5.	7.	9 1/2.	13.
Azote..................	60.78	60.07	64.63	60.94	62.30	59.93	62.96
Oxyde carbonique.....	26.29	25.31	27.94	32.59	32.23	28.57	30.61
Acide carbonique......	8.74	11.17	3.32	3.49	4.67	7.56	5.95
Hydrogène.............	1.96	1.41	2.30	2.32	0.38	1.40	0.24
Carbure d'hydrogène...	2.23	2.04	1.80	0.66	0.42	2.54	0.24

En examinant ces résultats, on remarque que l'acide carbonique va en augmentant à mesure qu'on s'enfonce, mais qu'en remontant il croît rapidement pour les deux derniers pieds. Ceci est un fait constaté depuis long-temps par M. *Lefstrom*, qui montra que le minerai de fer est réduit à cet endroit par l'oxyde carbonique, qui est transformé de nouveau en acide carbonique aux dépens de l'oxygène du minerai.

M. *Bunsen* croit que le gaz oxyde carbonique est le seul gaz engendré par la combustion dans les hauts-fourneaux, et il tâche de soutenir son opinion, en faisant remarquer que le phosphore et d'autres corps combustibles qui s'y trouvent en quantité plus considérable que l'oxygène nécessaire pour les brûler donnent naissance à des degrés d'oxydation inférieurs. Cette conclusion ne paraît pas être parfaitement d'accord avec ce qui se passe dans les hauts-fourneaux. Le courant d'air atmosphérique qui est lancé avec violence à travers la tuyère entretient la combustion dans un changement d'air continuel c'est-à-dire dans un courant d'a toujours nouveau, d'où il doit nécessairement résulter de l'acide c nique par la combustion. Quand maintenant l'acide carbonique s'é et traverse toutes les couches de charbon incandescent qui remplit le re du haut-fourneau, il arrive la même chose que lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique au travers d'un tuyau rempli de charbon de bois incandescent, c'est-à-dire, il est réduit à l'état d'oxyde carbonique; la quantité de ce dernier va en augmentant jusqu'à un certain maximum, qu'il ne dépasse pas; et lorsqu'il rencontre du minerai non encore réduit, il se transforme de nouveau en partie en acide carbonique. Tel est en peu de mots ce qui se passe pendant la combustion dans les hauts-fourneaux.

L'hydrogène pur, que renferme le gaz, peut difficilement avoir une autre origine que la décomposition de l'eau renfermée dans l'air, et qui est réduite par les charbons ardents. Le carbure d'hydrogène est évidemment un produit des charbons qui n'étaient pas parfaitement calcinés.

COMBUSTION DU CHARBON DANS LA VAPEUR D'EAU. — M. *Bunsen* a aussi dirigé ses recherches sur les produits de la combustion du charbon dans la vapeur d'eau. Il trouva que du charbon de bois, de très-bonne apparence, sans être préalablement recalciné, produisit un total de gaz dont les 7 $\frac{1}{2}$ p. 100 étaient du carbure d'hydrogène CH^4; tandis qu'après une carbonisation complète, il ne donna que $\frac{1}{5}$ p. 100 de ce gaz. Il

analysa le produit de cette combustion, et trouva que tout l'hydrogène de l'eau se trouvait dans le produit à l'état de gaz hydrogène pur ; une moitié de l'oxygène avait formé de l'acide carbonique, l'autre moitié de l'oxyde carbonique dont le volume était par conséquent double de celui du premier. Voici les résultats numériques de l'analyse :

Hydrogène	56,22
Oxyde carbonique. . .	28,96
Acide carbonique. . .	14,63
CH^2.	0,19
	100,00

M. *Bunsen* propose ensuite d'utiliser les gaz inflammables, comme combustible, pour différents procédés métallurgiques. Mais ceci sort du but de ce rapport. Entre autres essais, il a aussi fait celui d'introduire dans le haut-fourneau une quantité convenable de vapeur d'eau, pour mettre à profit l'élévation de température qui en résulte, cette vapeur d'eau n'entrerait pas par la tuyère mais à un autre endroit quelconque. Nous rappellerons à cette occasion que si les expériences de *Dulong* (Rapport 1839, p. 179, éd. s.) sont exactes, ce dont on ne peut guère douter, ou la température ne change pas, ou bien elle s'abaisse. On perdrait alors du charbon qui ne descendrait pas jusqu'à la tuyère et l'on aurait de l'hydrogène qui s'échapperait inutilement.

COMBUSTION. PRODUIT DU COAK. — *M. Kersten* (1), à l'instar des expériences que nous venons de rapporter, a fait l'analyse des gaz qui se dégagent quand on se sert, comme combustible, de coak ou de charbon de terre carbonisé. Voici ses résultats :

Gaz azote	68,72
— oxyde carbonique	11,02
— acide carbonique	13,10
— hydrogène.	1,12
— carbure d'hydrogène . . .	2,91
— acide sulfureux	3,13
	100,00

Il suit de là, qu'il se forme beaucoup moins d'oxyde carbonique ; mais ceci est évidemment une conséquence de la différence de hauteur des fourneaux employés, car les fourneaux à fondre les métaux où l'on se sert de coak, sont beaucoup moins élevés que les hauts fourneaux ordinaires, de sorte que, dans les premiers, l'acide carbonique n'a pas autant de chemin à faire pour traverser la couche de charbons incandescents que dans les derniers.

(1) Correspondance particulière.

Acide silicique fondu. — M. *Gaudin* (1) est parvenu à fondre la silice, et a observé les phénomènes qu'elle présente pendant la fusion, ainsi que les propriétés de la silice fondue et refroidie. La fusion s'opérait au moyen du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. La silice employée était un morceau de cristal de roche bien limpide. La silice, tout comme le verre, n'acquiert pas une entière fluidité ; mais elle reste visqueuse : à une température peu supérieure à son point de fusion, elle commence à se sublimer sous forme d'un fumée fine, qu'on peut condenser en tenant un morceau de cristal de roche un peu au-dessus. Elle se solidifie en conservant sa transparence et sa limpidité ; mais il paraît qu'elle est dépouillée de la propriété de polariser la lumière qu'elle possédait avant la fusion. M. *Gaudin* compara l'acide silicique à l'état fondu, avec l'alumine fondue, et trouva que celle-ci est fluide et non pas visqueuse. Cette propriété de l'acide silicique, de rester à l'état de viscosité, le rend propre à se laisser tirer en fils. M. *Gaudin* présenta à l'Académie des sciences de Paris des fils de silice de plusieurs pieds de long et de différentes épaisseurs. Ils ont une grande élasticité, de sorte que les plus fins se laissaient enrouler autour du doigt sans se casser. Ils acquièrent cette propriété au plus haut degré quand on les plonge rapidement dans l'eau froide lorsqu'ils sont rouge-blanc. Si, au lieu de cela, on les fait rougir dans un tuyau de platine, qu'on refroidit ensuite dans l'eau, ils se couvrent d'écailles et se fendillent. Une goutte de silice fondue, jetée subitement dans l'eau, produit une effervescence par sa chaleur, mais reste limpide, et, loin de devenir fragile comme les larmes bataviques, elle prend une si grande cohérence, qu'elle laisse plutôt son empreinte sur une enclume en acier, lorsqu'on lui donne un coup de marteau, que de se briser. Si elle se brise, elle se sépare en grands morceaux dont la cassure est brillante. On peut employer ces boules de silice fondue comme des microscopes, surtout dans une monture périscopique. Les fils de silice pourront être employés peut-être très-avantageusement en chimie et en physique; aussi M. *Gaudin* se propose-t-il de faire des recherches sur ce sujet. Les fils de silice deviennent très-électriques par le frottement. M. *Gaudin* croit que la fluidité visqueuse de la silice provient de ce qu'on ne peut pas la chauffer suffisamment pour qu'elle coule parfaitement, parce qu'elle se vaporise, et que, durant ce phénomène, elle se maintient constamment à la même température. Du reste, les silicates partagent tous cette fusion visqueuse de la silice pure ; et pour ceux-là il ne peut pas être question de l'influence d'une vaporisation, comme pour la silice isolée.

Métaux en général. Les métaux sont-ils plus magnétiques a une basse température? — M. *Berthier* avait déjà observé, il y a

(1) Comptes-rendus, 1839, 1er sem., 678 et 711.

quelque temps, que le manganèse, qui n'est que faiblement magnétique à la température ordinaire, le devenait très-fortement quand on l'exposait à un grand froid artificiel. Ceci engagea M. *Faraday* (1) à faire quelques expériences de ce genre sur plusieurs corps, à la température de — 80°, qu'il obtenait par l'évaporation d'une dissolution éth ée d'acide carbonique solide. Il fit une foule d'essais sur des métaux, et leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre, des acides, etc., etc., et tous donnèrent des résultats négatifs. La faible tendance magnétique du manganèse, qu'il attribue à une petite quantité de fer qu'il y a réellement découverte, n'était nullement augmentée par un froid de — 80°. L'osmiure d'iridium et des cristaux de titane, qui, par la même raison, étaient faiblement magnétiques à la température ordinaire, ne le devinrent pas davantage à cette basse température. Le cobalt *pur*, dit-il, ne présente pas les plus faibles traces de magnétisme. On doit probablement entendre ici par cobalt pur, du cobalt bien privé de fer, mais non d'arsenic; car on sait que le cobalt entièrement dépouillé de fer est magnétique, tandis qu'il perd cette propriété par une petite quantité d'arsenic qui lui est mélangée.

Méthode pour obtenir des combinaisons de 1 atome de métal avec 1 atome de carbone. — M. *Brown* (2) a trouvé une méthode pour produire des combinaisons de 1 atome de métal avec 1 atome de carbone. Elle consiste à chauffer un sulfocyanure métallique, dans un appareil distillatoire et à l'abri du contact de l'air. Dans cette opération, les sulfocyanures abandonnent de l'azote et du sulfide carbonique, et laissent le radical carburé pour résidu.

(Radical = R)

$$\begin{array}{rl} \text{1 atome de sulfocyanure} = & R + 2C + 2N + 2S \\ \text{Otez } 2N \text{ et } CS^2 = & \quad\;\; C + 2N + 2S \\ \hline \text{Il reste} = & R + C \end{array}$$

Quand la décomposition s'effectue très-rapidement et à une température beaucoup plus élevée qu'il n'est nécessaire, le carbure métallique reste sous forme pulvérulente, de couleur foncée, infusible et insoluble (il n'indique pas s'il entend par là insoluble dans l'eau ou dans les acides). Ces carbures passent à l'état métallique quand on les brûle dans l'air libre; le fer et le manganèse cependant font exception à cette règle en passant à l'état de carbonate (?). Lorsqu'au contraire la décomposition s'opère à la température la plus basse possible, mais exactement suffisante pour décomposer le sulfocyanure, elle est naturellement très-lente, et dès lors on obtient le nouveau carbure sous forme de pe-

(1) Pogg. Ann., XLVI, 218.
(2) Journ. für pract. Chemie, XVII, 192.

tits cristaux granuleux octaédriques, brillants, transparents et incolores, qui possèdent une grande dureté, qui coupent le verre et ressemblent, sous ce rapport, à des pierres précieuses. Le fer, en particulier, doit produire des cristaux assez grands. Il est difficile d'apprécier le degré de confiance qu'inspirent ces expériences, qui seraient cependant d'un haut intérêt si elles étaient exactes; car l'auteur paraît être assez peu observateur pour voir des carbonates dans le résultat de la déflagration du carbure de fer et du carbure de manganèse.

Métaux électro-positifs. Sulfure sodique. — M. *Kircher* (1) a fait connaître la méthode suivante pour préparer le sulfure sodique. Il expose de l'hydrate sodique, grossièrement pulvérisé, dans un tube de verre, à l'action de l'hydrogène sulfuré sec. La décomposition est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur; la température s'élève beaucoup au-dessus de 100°, l'eau en est chassée et la masse devient rose. Cette couleur est propre au premier sulfure sodique, Na S. Quand toute la masse est devenue rose chair et que la température a baissé, on dissout le sulfure dans de l'eau bouillie et encore bouillante, dans un vase où l'on puisse empêcher l'air d'avoir un libre accès; il y cristallise, par le refroidissement, en octaèdres incolores. Dans l'analyse, M. *Kircher* détermina l'eau, en chauffant le sulfure avec de l'oxyde plombique; le soufre, en le précipitant par un sel plombique; et le sodium, en le transformant en sulfate sodique.

Le résultat de l'analyse est :

	Trouvé.			
	1	2	Atomes.	Théorie.
Soufre.	13,920	13,786	1	13,57
Sodium. . . .	19,496	19,120	1	19,34
Eau.	67,120		9	67,29
	100,536			

Rubis artificiels.—M. *Bœttger* (2) a repris les expériences de M. *Gaudin* (Rapport, 1838, p. 124) qui consistent à produire des rubis artificiels, en fondant de l'alumine avec une trace de bichromate potassique. On réussit très-bien et facilement en faisant une pâte avec l'alumine et la quantité convenable de bichromate dissous, pour obtenir l'intensité voulue de la couleur; on la sèche à une basse température; on remplit les fentes avec la même pâte, et l'on continue cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne une masse cohérente qu'on puisse saisir avec des pincettes, pour en tenir les bords dans la partie la plus chaude de la flamme. Après quelques minutes, elle fond et se résout en gouttes, qui

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 341.
(2) Ibid., XXIX, 85.

possèdent toutes les propriétés des rubis. M. *Elsner* (1) a aussi obtenu les mêmes résultats. D'après M. *Gaudin*, l'alumine fondue n'est pas vitreuse comme l'acide silicique, mais sa texture intérieure est cristalline, et il se forme même des facettes à la surface d'une petite perle qui se refroidit.

Préparation de la zircone. — M. *Wœhler* (2) a découvert une méthode facile d'extraire l'oxyde zirconique des zircones. On expose un mélange de zircones, pulvérisées très-finement, avec de la poussière de charbon, à la fois à un courant de chlore et à une haute température. Il se forme du chlorure zirconique qui sublime, et du chlorure silicique qui s'échappe avec l'excès de chlore. On dissout le sublimé dans l'eau, et on le précipite par de l'ammoniaque caustique.

Zinc ; action des acides sur le zinc, suivant la forme et le vase où se fait l'attaque. — M. *Van der Vliet* (3) a fait quelques essais sur la rapidité avec laquelle le zinc se dissout dans l'acide sulfurique étendu, suivant la forme qu'on lui donne et la nature du vase dans lequel on opère. Il se servait, ou d'un parallélipipède, ou d'un cube, ou d'une boule. En opérant dans du verre, le cube de zinc se dissolvait le plus rapidement, et la boule de zinc le plus lentement; l'une et l'autre avaient la même étendue de surface : le parallélipipède tenait le milieu entre les deux. Le dégagement de gaz était abondant sur les petits côtés opposés, et moins considérable sur les grandes faces. La surface fraîche et décapée se dissolvait avec peine, mais la dissolution devenait plus vive quand une certaine quantité était enlevée. M. *Van der Vliet* observait la différence toutes les cinq minutes. Les trois formes de zinc se dissolvaient rapidement, et toutes également, dans un vase de métal dont l'isolement n'était d'aucune influence.

Oxysulfure de zinc. — M. *Breithaupt* (4) a remarqué que l'oxyde zincique et le sulfure zincique possèdent la même forme cristalline, et que l'oxysulfure qu'on obtient quelquefois cristallisé, comme produit de fourneau, est isomorphe avec eux.

Fer ; son sous-oxyde. — M. *Marchand* (5) a découvert un sous-oxyde de fer qui se produit quand on expose un fil de fer au dard du chalumeau à gaz détonant. S'il est en boule, on peut l'aplatir sous le marteau, mais il se laisse pulvériser quand il est sous forme d'écailles. L'acide chlorhydrique ne le dissout qu'avec peine, mais avec dégagement d'hydrogène, et le transforme en chlorure ferreux. Il fit l'analyse tant des paillettes pulvérisées que d'une boule à moitié forgée : les pre-

(1) Journ. für pract. Chemie, XVII, 175.
(2) Ann. der Pharm., XXXI, 122.
(3) Pogg. Ann., XLVIII, 315.
(4) Journ. für pract. Chemie, XVI, 477.
(5) Ibid., XVIII, 184.

mières furent réduites dans un courant d'hydrogène, la boule fut dissoute dans l'acide nitrique, et l'oxyde précipité de sa dissolution. La première analyse donne 6,79 p. 100 d'oxygène, et la seconde 93,2 p. 100 de fer. L'oxyde ferreux Fe^4O est composé d'après le calcul de 93,14 de fer et de 6,86 d'oxygène.

Amalgames de cobalt et de nickel. — M. *Demour* (1) a montré qu'on pouvait obtenir des amalgames de cobalt et de nickel, en traitant les dissolutions acides de leurs chlorures par de l'ammoniaque caustique, de manière à avoir une dissolution ammoniacale, et en versant cette dissolution sur un amalgame de 1 partie de zinc sur 6 parties de mercure, dans un vase où l'air n'ait pas libre accès, le zinc précipite ces métaux avec dégagement d'hydrogène. Il faut renouveler la dissolution jusqu'à ce que tout dégagement d'hydrogène ait cessé. A cette époque on a un amalgame dur, qu'on peut pulvériser et faire bouillir ensuite quelques minutes dans de l'acide sulfurique étendu, pour lui enlever les dernières traces de zinc; après quoi il ne reste qu'à le laver et le sécher. L'amalgame de nickel est magnétique. Tous deux s'oxydent peu à peu spontanément à l'air. L'amalgame de zinc décompose encore les dissolutions de chrôme, d'urane, de manganèse et de fer, mais sans donner naissance à des amalgames.

Préparation de l'oxyde stanneux. — Voici la méthode que M. *Bœttger* (2) conseille pour préparer l'oxyde stanneux : on broie ensemble, dans une capsule de porcelaine, 4 parties de chlorure stanneux avec 7 parties de carbonate sodique cristallisé ; ces deux corps ne tardent pas à se fondre l'un dans l'autre et finissent par devenir entièrement liquides. On place alors la capsule sur un bain de sable, ou au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, et l'on chauffe la masse en la remuant, jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire bleuâtre uniforme. On la recueille sur un filtre, on la lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus de sel marin, et on l'étend sur du papier, pour la faire sécher à une température d'environ + 70°.

Oxyde argenteux. — M. *Wœhler* (3) a découvert un degré d'oxydation inférieur de l'argent, dont on soupçonnait l'existence depuis longtemps. Cet *oxyde argenteux*, Ag^2O, est composé de 2 atomes de métal et de 1 atome d'oxygène. Il joue également le rôle d'une base salifiable.

M. *Wœhler* chauffa du mellate argentique à 100°, dans un courant de gaz hydrogène, dans le but d'éclaircir les doutes qu'on avait sur la composition de l'acide mellique. Il observa que le sel changeait de couleur, qu'il devenait noir, qu'il produisait de l'eau, et qu'il avait éprouvé

(1) Pogg. Ann., XLVII, 508.
(2) Ann. der Pharm., XXIX, 87.
(3) Pogg. Ann., XLVI, 629.

une petite perte de poids, correspondant à la moitié d'oxygène de l'oxyde argentique. Cette masse noire était soluble dans l'eau, avec une couleur brune, et produisait une dissolution très-acide. Au bout de quelque temps, il se déposa sur le verre une couche miroitante d'argent métallique, et la dissolution avait passé à l'état de mellate argentique incolore. Ceci indiqua la formation d'un sel argenteux. Il reprit la même expérience avec le citrate argentique, dont la moitié de l'oxygène de l'oxyde fut transformée en eau par le courant d'hydrogène : il resta un sel brun foncé. L'eau enleva de ce résidu de l'acide citrique libre. En filtrant, on obtint sur le filtre une poudre brun-noir, qui commença à se dissoudre, avec une couleur de vin d'Oporto, quand la liqueur acide avait passé ; le sel est cependant si peu soluble, qu'il en resta une grande partie après le lavage. Quand il est sec, il est noir, et composé de $Ag^2 O C^4 H^4 O^4$.

La dissolution de ce sel dans l'eau est rouge foncé ; elle se décompose par l'ébullition, irise en jaune verdâtre et bleu, dépose ensuite de l'argent métallique et devient incolore. L'ammoniaque le dissout avec une couleur rouge-orange très-intense ; il deflagre quand on le chauffe et laisse un résidu d'argent métallique. La potasse caustique précipite de la dissolution aqueuse de l'oxyde argenteux, sous forme d'une poudre noire et pesante. On peut aussi l'obtenir en traitant le sel non dissous par de l'hydrate potassique. L'oxyde argenteux est noir quand il est sec, et produit une raie noire et brillante quand on le frotte avec un corps dur et poli ; lorsqu'on le chauffe, il abandonne de l'oxygène et laisse un résidu d'argent métallique. L'acide chlorhydrique produit un précipité cailleboté brun de chlorure argenteux : celui-ci se produit aussi en mêlant la dissolution du sel argenteux avec celle d'un chlorure. Par la chaleur, il se transforme facilement en un mélange d'argent et de chlorure argentique. L'ammoniaque, ainsi que les acides concentrés, transforment l'oxyde argenteux en argent métallique et oxyde argentique. Le succinate argentique, traité de la même manière, produit de même un sel argenteux jaune-citron ; mais le sel qui reste, après avoir enlevé par le lavage la moitié de l'acide, est insoluble dans l'eau. L'oxalate argentique se réduit aussi à l'état de sel argenteux, néanmoins pas aussi complétement. Il détone à + 140° environ. L'oxyde argentique pur, traité vers + 100°, par un courant d'hydrogène, se réduit à l'état de métal.

PLATINAGE. — M. *Melly* (1) a indiqué un moyen de platiner différents métaux par voie humide. Dans ce but, on dissout la mine de platine (qui n'a pas besoin d'être pure) dans de l'eau régale ; la dissolution faite, on sature, la liqueur étant encore chaude, l'excès d'acide

(1) Journ. für pr. Chemie. XVI, 232.

par du carbonate sodique, et ensuite on ajoute, pendant l'ébullition, goutte à goutte, une solution très-étendue de carbonate sodique, jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction faiblement alcaline. On ajoute alors de l'eau, de manière à donner à la solution une couleur jaune-orange pâle, ce qui exige 10 fois le volume primitif; on la chauffe maintenant jusqu'à ce que sa température soit entre 50° et 60°, et l'on y plonge la pièce de métal polie qu'il s'agit de recouvrir de platine. Au bout de quelques secondes, elle est platinée; il ne reste plus qu'à la retirer, la laver dans l'eau pure, la sécher et la frotter avec de la peau. Quand la liqueur a été auparavant employée plusieurs fois pour platiner des métaux, l'opération exige plus de temps; mais, en tous cas, il faut se garder d'y laisser la pièce trop long-temps, parce que la couche de platine devient pulvérulente et tombe. Le laiton est le métal avec lequel le platinage réussit le mieux, puis le cuivre, l'acier et l'argentan. On ne peut pas faire usage de ce platinage dans un but chimique, car il est trop mince et se laisse pénétrer; mais il peut avoir un grand avantage sur l'argent, pour tout ce qui est instrument de physique, surtout pour des échelles de laiton, car le platine ne jaunit pas comme l'argent, et on peut l'appliquer facilement et à très-bon compte.

M. *Melly* est aussi parvenu à faire plaquer du cuivre avec du platine, par la simple pression, et a produit ainsi une espèce de plaited de platine, qu'on peut employer pour en faire des vases. L'enduit qu'on obtenait, au moyen de l'amalgame de platine n'était pas de nature à pouvoir être employé.

CARBURE PLATINIQUE. — M. *Zeise* a découvert une combinaison de carbone et de platine qu'il a obtenue par la distillation sèche du chlorure double platinique et énylique (1), en carbonisant parfaitement le résidu. Elle renferme 11,12 p. 100 de carbone, et se présente sous la forme d'une poudre noire, non métallique, composée de $Pt\,C^2$ (voyez plus loin, Produits de la distillation sèche).

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS. ACIDE ARSÉNIQUE AVEC ACIDE SULFUREUX. — M. *Wœhler* (2) a montré que l'acide sulfureux réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. L'opération va lentement à froid, et l'acide arsénieux cristallise en cristaux plus grands qu'on ne peut les obtenir par d'autres méthodes. Quand il s'agit de découvrir la présence de l'arsenic par de l'hydrogène sulfuré, dans des liqueurs qui renferment de l'acide arsénique, on fait bien de les mêler auparavant avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, et de chasser l'excès de ce dernier par l'ébullition, avant d'y faire passer le courant d'hydrogène sulfuré,

(1) M. Berzélius désigne le mésityle de M. Kane par le nom d'*ényle* emprunté du mot grec οἶνος, vin. (*Note du trad.*)

(2) Ann. der Pharm., xxx, 22

parce qu'alors le sulfite arsénieux se précipite avec facilité. Il n'est pas rare qu'une petite quantité d'acide arsénique, contenue dans une liqueur, s'oppose opiniâtrément à l'action décomposante de l'hydrogène sulfuré.

Antimoine. — M. *Capitaine* (1) a publié quelques remarques sur l'antimoine et les propriétés de quelques-unes de ses combinaisons.

L'antimoine métallique, qui, à l'état pur, ne produit que de petits cristaux confus, et qui possède, après le refroidissement, une cassure granuleuse, cristallise aussi en grandes lames quand on fait refroidir lentement une grande masse à la fois. La cassure ne peut donc pas servir d'indice de la pureté de l'antimoine, d'une manière générale, et ne peut entrer en considération que lorsqu'il est question de petites quantités, dans lesquelles l'antimoine impur devient lamelleux et l'antimoine pur granuleux : même cette assertion est en défaut et peut induire en erreur, car, lorsqu'on refroidit subitement de l'antimoine impur, il prend aussi une cassure granuleuse.

Pour obtenir un gaz le plus riche possible en hydrogène antimonié, il faut faire usage d'un alliage de 2 parties de zinc et de 1 partie d'antimoine. Une plus grande quantité d'antimoine communique à l'alliage une certaine difficulté à se dissoudre, et il produit plus d'hydrogène pur. Un alliage composé de parties égales ne produit presque que de l'hydrogène.

L'oxyde et les deux acides antimoniques sont un peu solubles dans l'eau bouillante. La dissolution de l'oxyde antimonique se maintient claire après le refroidissement. L'acide antimonieux est beaucoup plus soluble, mais sa dissolution se trouble par le refroidissement. L'acide antimonique ne se dissout qu'avec peine. L'hydrogène sulfuré précipite de ces dissolutions les sulfures correspondants.

En chauffant dans un appareil distillatoire de l'acide antimonieux avec de l'iodure potassique, on obtient de l'iode et une combinaison d'oxyde antimonique et de potasse, ou bien de l'hypoantimonite potassique.

L'ammoniaque dissout l'hyposulfite antimonieux sans se colorer; le sulfure et le sulfite se dissolvent avec une couleur jaune qui, néanmoins, disparaît quand on étend beaucoup la solution.

Acide antimonique. — M. *Bourson* (2) a prétendu que, lorsqu'on traite l'antimoine par l'acide nitrique étendu, il se transforme en acide antimonieux, ce qui conteste l'exactitude d'une de mes expériences, dans laquelle l'oxyde antimonique, que j'obtenais au moyen de l'acide nitrique, après avoir été bien lavé, s'allumait spontanément quand on le séchait à une température un peu élevée, et brûlait en laissant de l'acide antimonieux pour résidu.

(1) Journ. de Pharm., xxv, 516.
(2) Ann. de ch. et de ph., LXII, 109.

M. *Preuss* (1) prescrit les méthodes suivantes pour se procurer l'oxyde antimonique propre à la préparation du tartre émétique. On porte de l'acide nitrique à l'ébullition et on y projette, par petites portions, de l'antimoine pulvérisé, tant que l'acide l'attaque ; ou bien on mêle ensemble 5 parties d'antimoine, 1 1/2 de salpêtre et 1 partie de bisulfate potassique que l'on introduit, cuillerée par cuillerée, dans un creuset chauffé au rouge, à mesure que la déflagration est passée. La masse qu'on retire du creuset, après le refroidissement, renferme l'oxyde antimonique à l'état de petits cristaux ; on le lessive à l'eau bouillante et l'on obtient une solution faiblement alcaline, qui renferme un peu de sulfure antimonique et de sulfure arsénique. On la reprend plusieurs fois par de l'eau bouillante en ajoutant un peu d'acide sulfurique. L'oxyde est finalement soluble en totalité dans le surtartrate potassique ; il est privé de tout arsenic, mais il renferme un peu de fer dans le cas où l'antimoine était ferrifère. On peut séparer le fer du tartre émétique en le traitant par du noir animal. Cependant la plus grande partie du fer ne se dissout pas lorsqu'on emploie un excès d'oxyde antimonique.

Kermès minéral. — La grande question qui a fait si souvent le sujet de recherches, de connaître la composition du kermès minéral, que prescrivent les pharmacopées, a été reprise de nouveau par M. *Henri Rose* (2) qui paraît l'avoir décidée. Quand je publiai, dans les Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, 1821, mes expériences sur la composition des sulfures alcalins, j'ajoutai aussi quelques observations sur la formation du kermès minéral, et j'arrivai à la conclusion que le kermès minéral ne renferme pas essentiellement de l'oxyde antimonique, mais qu'il est du sulfure antimonique produit par voie humide et qui renferme une trace de sulfure alcalin qu'on ne peut pas lui enlever par des lavages. M. *Gay-Lussac*, et après lui plusieurs chimistes, s'opposent à cette opinion ; enfin, M. *Liebig* tâcha de prouver, par l'expérience, que le kermès minéral possède la même composition que l'oxysulfure antimonique natif, $Sb^2 S^3 + 2 Sb^2 O^3$. Dans les Rapports annuels, où j'ai exposé les différentes objections de cette opinion, j'ai aussi essayé de montrer que les expériences qui avaient pour but de réfuter mon opinion ne démontraient point ce qu'on avait l'intention de prouver. M. *Rose* a repris le sujet et est arrivé au résultat suivant :

1° Le kermès minéral qu'on obtient en faisant bouillir du sulfure antimonique avec une solution étendue de carbonate sodique ou potassique, qui renferme plus d'alcali qu'il n'est nécessaire pour saturer le sulfure métallique, produit, par le refroidissement, un kermès qui ne renferme aucune trace d'oxyde antimonique et qui est composé de :

(1) Ann. de ch. et de ph., XXXI, 198.
(2) Pogg. Ann., XLVII, 323.

Antimoine . .	69,00
Potassium. . .	2,25
Soufre.	28,41
	99,66

Le soufre qu'il renferme suffit exactement pour former $K S^5$ et $Sb^2 S^5$; cependant il ne contient pas $K S^5$, mais une petite quantité de $KS\, Sb^2 S^5$, qui paraît être combiné chimiquement avec le sulfure antimonique.

Si, au contraire, on fait bouillir du carbonate sodique ou potassique concentrés avec du sulfure antimonique jusqu'à saturation parfaite, le kermès qui se dépose par le refroidissement entraîne avec lui de l'oxyde antimonique. La portion du précipité qui se dépose la première en renferme très-peu, mais la dernière en renferme beaucoup. Si l'on observe ce kermès, bien lavé et séché, sous un microscope composé, on voit qu'il est formé d'un mélange de flocons bruns de kermès et de cristaux microscopiques incolores d'oxyde antimonique. Ce n'est donc qu'un mélange mécanique de kermès et d'oxyde antimonique précipités simultanément. La cause de la différence de ces produits consiste en ce que l'oxyde antimonique est soluble dans une solution étendue de carbonate alcalin, mais que, si on le dissout à l'aide de l'ébullition dans une solution plus concentrée, il se précipite, en grande partie, par le refroidissement. Pour produire, dans la liqueur, le sulfure potassique avec lequel le sulfure antimonique doit se combiner pour entrer en dissolution, il y a une partie du sulfure antimonique qui échange son soufre contre l'oxygène de la potasse, de sorte que la liqueur renferme, après l'ébullition, de l'hypantimonite et de l'hyposulfantimonite potassiques; l'oxyde antimonieux et l'hyposulfite antimonieux se déposent, en grande partie, par le refroidissement; l'hyposulfite antimonieux tombe le premier et plus rapidement, puis vient l'oxyde qui tombe assez lentement.

2° Quand on prépare le kermès en fondant le sulfure antimonique avec du carbonate sodique ou potassique, le même échange a lieu; mais, dans ce cas, une partie de l'antimoine est réduite à l'état métallique. J'avais expliqué ce fait en admettant la formation d'acide antimonieux, qui, à cette température élevée, se combinait à la potasse. M. *Rose* n'a cependant pas pu trouver d'acide antimonieux dans le sel potassique dissous. D'après ses expériences, il ne se forme que de l'hypantimonite potassique; mais, par l'évaporation à l'abri du contact de l'air, on obtient du sulfantimonite potassique cristallisé. Le kermès qu'on obtient d'après cette dernière méthode peut, selon les circonstances, telles que la quantité d'eau employée, renfermer des quantités d'oxyde antimonique très-différentes, et devient, par là, un remède d'un effet incertain.

3° Le kermès qu'on obtient par l'ébullition de la potasse caustique

avec le sulfure antimonique ne renferme pas trace d'oxyde antimonique, mais présente la composition $KS\,Sb^2\,S^5 + 2\,Sb^2\,S^5$, qui, par le lavage avec l'eau, perd peu à peu du sulfantimonite potassique et se transforme, après un lavage prolongé à l'eau bouillante, en $KS\,Sb^2\,S^5 + 4\,Sb^2\,S^5$.

M. *Liebig* a posé la question : « Qu'entend-on par kermès ? » pour justifier ses vues à cet égard. Est-ce la combinaison, dit-il, à laquelle MM. *Berzelius* et *Rose* donnent ce nom, ou bien est-ce celle qui porte ce nom dans les pharmacopées françaises, anglaises et prussiennes ? Celle-ci renferme 26 à 28 p. 100 d'oxyde antimonique. La réponse sous-entendue de cette question paraît indiquer que celui qui admet que le kermès ne renferme pas essentiellement l'oxyde antimonique a commis une erreur. Je désire aussi faire une question à cette occasion. La combinaison d'antimoine qui s'appelle kermès, depuis long-temps, a tiré son nom de l'analogie de sa couleur avec les grains de kermès. Les opinions différaient sur sa composition. Il a été prouvé, en premier lieu, qu'il ne renferme pas d'oxyde antimonique comme élément nécessaire et inséparable ; en second lieu, que, lorsqu'il en renferme, la quantité en est variable suivant le mode de préparation ; enfin, qu'il s'y trouve à l'état de petits cristaux incolores, mêlés mécaniquement, dans la combinaison sulfurée brune. Quelle sera donc l'opinion qui, scientifiquement parlant, devra être envisagée comme la plus exacte ? Sera-ce celle qui le considère comme un sulfure antimonique produit par voie humide et contenant un sulfure alcalin, ou bien sera-ce celle qui le croit une combinaison d'oxyde antimonique et de sulfure antimonique ?

La méthode que M. *Kohl* (1) propose pour se procurer un kermès d'une composition invariable nous montre où conduirait la dernière opinion que nous venons d'énoncer. On dissout 16 parties 3/4 de tartre émétique dans 60 fois son poids d'eau ; on précipite le sulfure antimonique de cette dissolution par l'hydrogène sulfuré ; on lave le sulfure sur un filtre et on le délaie dans 20 p. d'eau ; on ajoute ensuite une dissolution de 7 parties 1/2 de tartre émétique dans 15 fois son poids d'eau, puis 7 parties 1/2 de carbonate sodique dissous dans 8 fois son poids d'eau. On secoue fortement tout le mélange jusqu'à ce que la couleur primitive du précipité ait changé, après quoi on recueille le précipité sur un filtre ; on le lave et on le sèche. Cette combinaison n'a ni la composition, ni l'aspect du kermès, mais se compose en grande partie de crocus antimonié, l'oxysulfure ordinaire préparé par voie humide.

Titane. Extraction de ce métal des scories. — M. *Werner* (2) a donné la méthode suivante pour extraire le titane des scories et laitiers

(1) Archiv. der Pharm., XVII, 272.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 112.

qui sont pénétrés de petits cristaux de titane lorsqu'on a fondu des minerais de fer titanifères. On réduit les scories en poudre grossière et on les fait digérer avec de l'acide sulfurique étendu, tant que l'acide en extrait des parties solubles ; quand ce nouvel acide sulfurique ne dissout plus rien, on décante le liquide, et, avec lui, on enlève toutes les parties légères détachées et en suspension dans la liqueur. Cela posé, on traite le résidu par de l'eau régale qui décompose le silicate ferreux. Il se forme un squelette noir qui possède la forme de la poudre grossière employée ; on les écrase avec un bouchon ou un pilon de bois tendre, et on enlève par lévigation tout le dépôt le plus léger. On obtient ainsi finalement les cristaux de titane mélangés avec un peu de silice. Pour avoir les cristaux parfaitement purs, on fait sécher la masse, on la fond avec du carbonate sodique et on la reprend par l'eau qui laisse les cristaux intacts.

Oxyde titaneux des scories bleues de hauts-fourneaux. — M. *Kersten* (1) a montré que la belle couleur bleue que présentent quelquefois les scories des hauts-fourneaux provient de la présence d'oxyde titaneux. M. *Kersten* avait remarqué que les moufles d'argile cuite employés dans les usines de zinc en Silésie pour la réduction de la calamine et la distillation du zinc, étaient bleus après l'opération. Il lui vint dans l'idée de s'assurer quelle pouvait être la cause de cette couleur bleue. Dans un morceau du fond d'un moufle, d'une belle couleur bleue, il trouva, par l'analyse, outre les éléments de l'argile, du fer, du plomb, de l'étain et du titane. Il obtint aussi de l'oxyde titanique par l'analyse de la masse dont on faisait les moufles. Pour s'assurer si cet oxyde pouvait exercer quelque influence sur la coloration, il fit passer des vapeurs de zinc sur de l'oxyde titanique chauffé au rouge. Ce dernier en devint bleu. Dès lors il fit des scories artificielles, en fondant ensemble leurs éléments ordinaires, mais elles ne se coloraient pas. Il leur communiqua cependant la couleur bleue en les refondant de nouveau, dans un feu très-intense et prolongé, dans un creuset couvert, en les mêlant avec une petite quantité d'acide titanique et y ajoutant un peu de zinc, de l'étain ou du fer. Les échantillons que M. *Kersten* m'a envoyés possèdent à un tel degré l'aspect des scories ordinaires de hauts-fourneaux, que la véritable cause de la couleur bleue ne lui a certainement pas échappé.

Il fondit ensemble du phosphate sodico-ammonique avec une quantité d'acide titanique plus considérable qu'il n'en pouvait dissoudre, et exposa ensuite la masse chauffée au rouge dans une boule de verre à un courant d'hydrogène. Elle devint bleu de lavande. En reprenant la masse par l'eau, il se dissolvit du biphosphate sodique, et il resta pour résidu un oxyde titaneux dont la couleur bleue était inaltérable dans

(1) Correspondance privée.

l'air et les acides. M. *Kersten* ne fit aucun essai pour s'assurer s'il renfermait de l'acide phosphorique. Il devint blanc en le chauffant dans des vases ouverts.

Combinaisons de tantale. — M. *Wœhler* (1) a fait l'analyse d'un minéral tantalifère, et a trouvé certaines propriétés dans les combinaisons tantaliques qui étaient inconnues auparavant. Voici en quoi elles consistent.

L'acide tantalique pur devient jaune à une température voisine du rouge et redevient blanc par le refroidissement. Quand on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, il devient noir-brun en ne perdant que faiblement de son poids, et paraît passer à l'état de tantalate tantalique, comme la combinaison tungstique correspondante. Le tantalate ammonique donne aussi de l'acide tantalique noir quand on le chauffe au rouge dans un vase fermé.

En décomposant par la chaleur rouge un minéral tantalifère, par le bisulfate potassique, on obtient un acide tantalique renfermant de l'acide sulfurique qui ne se dissout pas quand on reprend la masse par l'eau, ni même en l'arrosant avec de l'acide chlorhydrique concentré; mais, si on le laisse digérer avec de l'acide chlorhydrique, qu'ensuite on ajoute de l'eau, alors il se dissout. L'ébullition précipite de nouveau l'acide tantalique de cette dissolution. L'acide sulfurique ou un sulfate le précipite presque entièrement sous forme d'une poudre blanche et pesante, dont l'acide sulfurique ne se laisse pas chasser par la simple calcination; mais on délivre l'acide tantalique complétement d'acide sulfurique en calcinant la combinaison en question dans une atmosphère de carbonate ammonique. M. *Wœhler* envisage cette précipitation de l'acide tantalique par l'oxyde sulfurique comme une propriété caractéristique de l'acide tantalique.

L'acide tantalique, combiné avec l'acide sulfurique et encore humide se dissout dans la potasse et la soude caustiques, et est précipité de cette dissolution par les acides. Le sel ammoniac le précipite en grande partie, mais le précipité est, dans ce cas, du tantalate ammonique.

Le sulfate tantalique humide, mis en contact dans l'acide chlorhydrique concentré avec un morceau de zinc, produit une dissolution d'un beau bleu qui devient plus tard brun foncé tout en restant claire. L'ammoniaque, ajouté en quantité suffisante pour retenir tout le zinc dans la dissolution, précipite un hydrate d'oxyde tantaleux brun qui devient blanc sous l'influence de l'air. L'acide chlorhydrique même, à l'aide du zinc, ne dissout pas le sulfate tantalique séché préalablement; mais ce dernier devient bleu. Il reste incolore s'il a été calciné. Ceci ne provient point de ce qu'il renferme du tungstène, car cet acide, qui devient bleu, ne

(1) Pogg. Ann., XLVII, 91.

laisse pas apercevoir la moindre nuance de bleu quand on le traite au chalumeau par du sel de phosphore au feu de réduction.

En calcinant un mélange d'acide tantalique et de sucre dans un creuset couvert, en réduisant le produit en poudre fine et en le portant au rouge dans un courant de chlore sec, on obtient un chloride tantalique qui possède des propriétés toutes différentes de celles que présente le chlorure qu'on obtient en faisant passer directement un courant de chlore sur du tantale. M. *Wœhler* envisage le produit de cette opération comme représentant la combinaison d'acide tantalique et de chloride tantalique correspondante aux analogues de chrôme, de tungstène et de molybdène. On obtient un sublimé blanc qui répand des vapeurs dans l'air et qu'on peut sublimer de nouveau sans le décomposer et sans qu'il fonde préalablement. Le gaz est incolore et se condense sous forme d'une masse soyeuse, rayonnée et convergeant en un point. Il arrive aussi que cette combinaison soit jaune, qu'elle fonde partiellement, et qu'elle donne un gaz jaune, tout comme si elle était mêlée avec du chloride pur. Elle se dissout dans l'eau en déposant une gelée d'acide tantalique qui renferme du chloride tantalique, et qui abandonne de l'acide chlorhydrique par la calcination. Le sublimé produit une dissolution claire avec l'acide chlorhydrique; on peut la porter à l'ébullition sans qu'il s'y forme de précipité; mais quand, par l'évaporation, on arrive à une certaine concentration, il se dépose un précipité blanc qui se redissout de nouveau par l'addition d'une plus grande quantité d'eau. Il paraîtrait donc que ce sublimé renferme de l'acide tantalique dans une modification autre que dans les chlorides ordinaires; cette modification correspondrait aux deux modifications différentes des oxydes stanniques. L'acide sulfurique précipite l'acide tantalique de ses dissolutions, même quand il s'y trouve dans cette modification.

Acide chrômique. — M. *Fritzsche* (1) a donné une nouvelle méthode pour préparer l'acide chrômique. On traite à chaud une dissolution concentrée de bichrômate potassique par de l'acide sulfurique concentré, tant qu'il se forme un précipité. On filtre la masse à travers du verre pilé dont on remplit le tuyau d'un entonnoir, de là on la transporte sur une brique poreuse, puis on la fait sécher au-dessus d'acide sulfurique. On obtient ainsi une poudre cristalline rouge-kermès, qu'on dissout dans un peu d'eau et qu'on fait cristalliser au-dessus d'acide sulfurique; l'acide chrômique cristallise et l'acide sulfurique reste dans l'eau-mère. En répétant cette dernière opération, on peut délivrer entièrement l'acide chrômique de l'acide sulfurique qu'il entraîne. Le chrômate plombique et l'acide sulfurique produisent également de l'acide chrômique pur, et non du sulfate d'acide chrômique, comme on l'a cru,

(1) Pharm. centr. Blatt., 1839, 828.

à cause de l'acide sulfurique que renferme l'eau-mère de l'acide chrômique. Ces expériences ont été répétées et confirmées dans mon laboratoire par M. *Plantamour*.

Des sels en général. — M. *Graham* (1) a énoncé une opinion sur la composition des sels basée sur l'explication qu'il donne des propriétés des différentes variétés des acides phosphoriques, savoir : la variété *a* combinée avec 1 atome d'eau, la variété *b* combinée avec 2 atomes d'eau, et la variété *c* combinée avec 3 atomes d'eau. Lorsque ces acides hydratés se combinent avec des bases, l'eau est remplacée complétement par un nombre égal d'atomes de base, ou bien, si ce cas n'a pas lieu, ils gardent les atomes d'eau que la base n'a pas chassés et conservent leur état de saturation, de sorte qu'en somme les atomes de base et d'eau sont au nombre de 2 ou 3. Il envisage cette eau qui reste comme appartenant à la constitution du sel et jouant le rôle d'une base, et toute l'eau qui se trouve en sus dans le sel cristallisé comme de l'eau de cristallisation. Cette distinction de l'eau que renferme un sel en eau basique et eau de cristallisation, a ce fait en sa faveur que certains sels retiennent quelques atomes d'eau à une température où ils perdent les autres. J'ai déjà eu l'occasion de parler, dans des Rapports précédents, de la théorie de M. *Graham* sur la différence qui existe entre les différents acides phosphoriques, d'après laquelle l'isomérie n'existerait pas, et j'ai ajouté que nos opinions n'étaient pas d'accord sur ce point. Depuis qu'il a été prouvé, par des expériences irrévocables, qu'il existe des modifications isomériques dans des oxydes et qu'il en résulte un changement d'état correspondant, non-seulement dans des corps composés, mais aussi dans des radicaux simples, dont les états allotropiques du phosphore et les propriétés différentes de l'hydrogène phosphoré sont des exemples parlants, l'on a quelque raison d'admettre que la différence des acides phosphoriques dérive de la même cause, surtout s'il est exact qu'une grande partie des phénomènes qu'ils présentent s'explique d'une manière satisfaisante d'après les opinions que j'ai exposées sur les changements que l'acide tartrique (Rapp. ann., 1839, p. 371, éd. s.) éprouve par la chaleur. Mais, s'il était vrai que l'acide phosphorique *c* exigeât 3 atomes de base pour former un sel neutre en harmonie avec sa constitution, il faudrait que ces sels à 3 atomes de base se formassent immanquablement, même avec les plus fortes bases, par exemple, lorsqu'on lui ajoute un excès de carbonate sodique ou potassique et qu'on fait bouillir ; or, c'est ce qui n'a pas lieu. 1 atome d'acide phosphorique ne se combine qu'avec 2 atomes de potasse ou de soude, et possède ensuite une réaction alcaline, quand bien même le tiers de l'acide n'est saturé que par de l'eau. Il est facile de se convaincre que ce n'est pas l'affinité

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 1.

de l'acide carbonique qui empêche le déplacement de l'eau par une base plus forte, car l'acide phosphorique transforme le carbonate argentique en $3\ Ag^2\ O,\ Ph^2\ O^5$ en chassant l'acide carbonique. Ces phénomènes prouvent donc que l'opinion de M. *Graham* ne suffit pas pour expliquer tous les faits dont elle devrait rendre compte d'une manière satisfaisante si elle était exacte.

Malgré cela, M. *Graham* a essayé d'étendre ces vues sur plusieurs sels. L'*acide oxalique hydraté*, par exemple, cristallise avec 2 atomes d'eau. L'oxalate magnésique, ainsi que tous les oxalates des bases isomorphes avec la magnésie, renferment aussi 2 atomes d'eau ; d'où il conclut que ces 2 atomes d'eau, plus l'atome de base, font en somme 3 atomes de base, avec lesquels l'acide oxalique se combine de préférence. L'oxalate sodique, en contradiction avec cette opinion, cristallise sans s'associer de l'eau, et les oxalates potassique et barytique cristallisent avec 1 seul atome d'eau. Si c'était le rôle de l'eau, comme base, qui déterminât la quantité d'eau que renferment ces sels, les oxalates cristallisés pourraient bien renfermer plus d'eau qu'il n'en faut pour compléter les 3 atomes de base sur 1 atome d'acide oxalique, comme la théorie l'exige, mais n'en contiendraient pas moins ; or, comme c'est ce qui arrive, c'est une preuve évidente que la théorie suppose quelque chose qui, en réalité, n'existe pas.

L'*acide nitrique* produit, avec 4 atomes d'eau, une combinaison liquide, dont le poids spécifique est 1,42, dont le rapport entre l'acide et l'eau n'est pas altéré par la distillation, et dont le point d'ébullition est constant. M. *Graham* en tire la conséquence que l'acide nitrique forme par préférence des sels à 4 atomes de base, dans lesquels l'eau représente 3,2, ou 1 atome de la base combinée à l'acide. Le nitrate cuivrique cristallise avec deux proportions d'eau différentes, suivant que la cristallisation s'opère par une évaporation prolongée, ou par le refroidissement, savoir, avec 3 ou 6 atomes d'eau. Cette dernière combinaison se réduit à la première $Cu\ O\ N^2\ O^5 + 3H^2\ O$, quand on la place sous le vide, au-dessus d'acide sulfurique, l'eau basique reste dans la combinaison, tandis que l'eau de cristallisation s'évapore. Le sous-nitrate cuivrique est composé de $3\ Cu\ O,\ N^2\ O^5 + H^2\ O$. Tous deux sont donc des combinaisons quadribasiques ; dans la première, 3 atomes de base sont remplacés par de l'eau ; dans la seconde, un seul atome de base est remplacé par de l'eau. Si l'on arrose cette dernière avec de l'acide nitrique de 1,52, elle ne se dissout pas, ni ne se transforme en nitrate cuivrique neutre, car l'acide ne renferme pas assez d'eau pour donner naissance à cette dernière combinaison. Examinons maintenant les nitrates potassique et sodique : ces sels, à l'état parfaitement neutre, cristallisent sans s'associer de l'eau ; l'acide est donc entièrement saturé par 1 atome de base, et ne peut pas se combiner avec les 3 ato-

mes d'eau, qui, selon M. *Graham*, manquent pour le saturer complétement. M. *Graham* cite plusieurs autres sels, outre le sel cuivrique.

L'*acide sulfurique* présente une combinaison cristalline avec l'eau $2 H^2O SO^3$; son poids spécifique, à l'état liquide, est 1,78. Le sulfate magnésique, qui renferme 7 atomes d'eau, en perd facilement 6, mais conserve le septième même à une température plus élevée; en l'ajoutant à l'atome de magnésie, il renferme 2 atomes de base. Les sous-sulfates zincique et cuivrique, préparés convenablement, ne doivent pas, d'après M. *Graham*, renfermer 3 atomes de base, mais *4* atomes.

Les *chlorures* ont une certaine tendance à retenir 2 atomes d'eau, avec une plus grande affinité que les autres avec lesquels ils peuvent se combiner.

Le mémoire de M. *Graham* contient une foule de recherches intéressantes sur la quantité d'eau que renferment différents sels, et un tableau qui rassemble les résultats. Il serait trop long d'entrer ici dans tous les détails; je dois donc prier le lecteur de les chercher dans l'original.

L'observation des rapports suivant lesquels l'eau se combine de préférence avec certaines classes de sels est d'une haute importance, même sans que l'on attribue à l'eau le rôle d'une base complémentaire de celle par laquelle l'acide était neutralisé auparavant. Il est reconnu que la combinaison de deux corps, simples ou composés (par exemple des sels haloïdes et des oxysels), peut se combiner avec un ou plusieurs atomes d'un oxyde dont le radical serait l'hydrogène, ou tout autre corps; de plus, que l'opinion générale que nous avons sur les combinaisons de l'oxyde hydrique doit être analogue avec l'idée que nous nous faisons des autres oxydes, et, dans ce sens, la théorie de M. *Graham* est inattaquable; mais elle n'entraîne aucun changement dans l'opinion que nous avons de la constitution des sels. Nous savons, d'autre part, que l'affinité avec laquelle de nouvelles proportions d'un corps s'ajoutent une de ses combinaisons déjà formée, diminue à mesure que le nombre d'atomes augmente, et que les combinaisons qui peuvent exister entre deux corps donnés s'effectuent de préférence d'après certains rapports, et se maintiennent sous ces formes avec une plus grande affinité que sous d'autres. Si nous considérons les expériences de M. *Graham* comme un essai de déterminer par l'expérience ces rapports et les séries les plus ordinaires qui les expriment, elles sont d'une haute valeur scientifique, même si nous refusons de reconnaître à l'eau le rôle d'une base additionnelle. Quant à cette dernière question, qui devrait au fond nous faire connaître la raison pour laquelle ces rapports sont justement ceux qui ont lieu par préférence, nous devons cependant arrêter nos idées sur la manière dont on doit envisager la composition des sels basiques, pour ne pas attirer sur nous l'application du proverbe latin: *Rixari de*

lanâ caprinâ. Selon la plus ancienne opinion, on envisageait les sels basiques comme des combinaisons de 1 atome d'acide avec 2, 3, 4, 6.... atomes de base. C'est aussi de cette opinion que M. Graham paraît partir (1); mais l'existence de soi-disant sels haloïdes basiques, composés de 1 atome de sel haloïde et de 1, 2, 3, etc., etc., atomes de l'oxyde du radical basique du sel, nous conduit à les considérer comme des combinaisons de 1 atome de sel neutre, et de 1, 2, 3, etc., etc., atomes d'oxyde. Si nous entendons par sel neutre une combinaison dans laquelle il entre 1 atome d'acide pour chaque atome d'oxygène que renferme la base, il est évident que toute base, quelle qu'elle soit, alcali, oxyde métallique, ou eau, qui est surajoutée à la combinaison, ne contribue en rien à rendre plus complète la transformation de l'acide à l'état de sel. Les expériences de M. Graham sur les combinaisons des chlorures avec l'eau donnent elles-mêmes la meilleure preuve qu'il n'en est pas ainsi; ces combinaisons retiennent 2 atomes d'eau avec une beaucoup plus grande force qu'un nombre plus considérable d'atomes d'eau, au cas où une combinaison semblable existe. — On ne peut pas envisager ces 2 atomes d'eau comme indispensables à la constitution du sel neutre; ils jouent le même rôle que le nombre variable d'atomes d'eau que certains oxysels retiennent avec plus d'affinité que d'autres.

L'eau décompose-t-elle les sels haloïdes en oxysels? — Il ne s'est plus élevé de discussions sur la question, si l'eau décompose les sels haloïdes et les transforme en oxysels d'hydracides, depuis qu'il a été prouvé que le sel marin, par exemple, en supposant que l'eau se décompose par l'affinité du métal pour l'oxygène, et du chlore pour l'hydrogène, pour former du chlorhydrate sodique, ne pouvait plus se déposer comme chlorure sodique par la seule cause de la tension de l'eau par l'évaporation. M. *Wilson* (2) a découvert une autre preuve de la dissolution des sels haloïdes comme tels, dans l'eau, pour ceux qui seraient encore indécis à cet égard. Soit, dit-il, que le potassium, le zinc, le fer et plusieurs autres métaux possèdent assez d'affinité pour décomposer l'eau quand ils sont à l'état de chlorures, on ne pourra pas le supposer vrai pour l'or, dont l'affinité est si faible, et qui, outre cela, possède une affinité pour le chlore bien inférieure à celle de l'hydrogène pour ce corps. Mais supposons que quelqu'un soutienne que le chlorure aurique est une combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde d'or, il devra soutenir la même chose pour le brômure aurique. L'acide chlorhydrique étant un acide beaucoup plus puissant que l'acide bromhydrique, devra séparer ce dernier de l'oxyde aurique; mais, lorsqu'on mêle du chlorure aurique avec de l'acide bromhydrique, il se forme un bro-

(1) Athenæum, sept. 1839, p. 674.
(2) Ibid.

mure aurique rouge intense et de l'acide chlorhydrique qu'on peut retirer par la distillation, ou bien on peut séparer le bromure aurique de la liqueur au moyen de l'éther. On voit donc qu'il arrive le contraire de ce qui devrait arriver, si la solution renfermait une combinaison d'oxyde aurique avec un hydracide, et exactement ce qui doit arriver avec un sel haloïde ; le corps halogène le plus puissant, le chlore, se combine avec le radical le plus puissant, l'hydrogène, tandis que les deux plus faibles, le brôme et l'or, se combinent ensemble.

Hypochlorites. — J'ai déjà fait mention de l'opinion de M. *Millon* sur la nature des hypochlorites, en traitant les combinaisons du chlore (pag. 00).

Nouvelle classe de sels. — M. *Filhol* (1) décrit une nouvelle classe de sels, qui sont composés de chloride iodique combiné avec des chlorures métalliques, d'après la formule $RCl^2 + J^2 Cl^6$. On peut les considérer à volonté, ou bien comme des sels haloïdes doubles, dans lesquels et le métal (R) et l'iode sont les radicaux, ou bien comme des sels simples, dans lesquels le chlorure métallique fait fonction de base, et le chlorure iodique celle d'acide. Il n'a cependant pas obtenu plus de trois sels de ce genre à l'état cristallisé, savoir : celui de potassium, d'ammonium et de magnésium, d'où il conclut, et probablement à tort, qu'il n'existe pas de combinaisons analogues avec le sodium, le baryum et le calcium, car l'expérience démontre que ces dernières combinaisons sont ou trop solubles pour se séparer du liquide, ou trop peu stables pour supporter l'évaporation. Il paraît néanmoins, d'après l'expérience, qu'il y a quelques doutes sur la production par voie humide des combinaisons correspondantes avec les chlorures métalliques proprement dits. On peut se procurer ces combinaisons de plusieurs manières différentes. La méthode la plus simple consiste à dissoudre une quantité considérable de chloride iodique dans une dissolution saturée de chlorure métallique, et ensuite à ajouter de l'acide chlorhydrique chaud et concentré, pour diminuer la solubilité de la nouvelle combinaison ; on voit alors le sel en question se déposer pendant le refroidissement, en longs prismes jaunes.

Ces sels ont été obtenus, pour la première fois, de la manière suivante : on dissolvit 1 partie d'iodate potassique dans 8 parties d'acide chlorhydrique concentré à une température d'environ 50°. La dissolution était jaune d'or : il se dégagea du chlore gazeux avec effervescence ; et quand celle-ci eut cessé, on laissa refroidir. Si la dissolution pèse environ 4 onces, on obtient de magnifiques cristaux d'un pouce de long. L'explication de ce qui se passe est très-simple : le $KO\,J^2\,O^5$ renferme 5 atomes d'oxygène ; ceux-ci décomposent 6 atomes doubles d'acide chlor-

(1) Journal de Pharm., xxv, 431, 506.

hydrique ; 4 atomes doubles de chlore se combinent avec le sel, et les 2 autres s'échappent à l'état de gaz.

Le sel potassique cristallise en prismes éclatants jaune d'or, qui perdent à l'air le chloride iodique qui s'évapore rapidement avec son odeur insupportable. Il a une saveur caustique, il attaque et tache la peau ; il se dissout dans l'eau pure avec facilité, mais ne tarde pas à se décomposer en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique, du chlorure potassique et de l'iodate potassique.

Il devient peu à peu opaque à l'air par la perte du chlorure iodique. A une température élevée, le chloride iodique sublime, et il reste du chlorure potassique. Si le sel est humide, il se décompose en même temps un peu de chloride iodique. En traitant une dissolution concentrée de ce sel par du nitrate argentique, on obtient un mélange de chlorure argentique et d'iodure argentique ; quand la dissolution est étendue, il se forme en même temps un peu d'iodate argentique. Son analyse conduisit à des résultats concordant, d'une manière satisfaisante, avec la formule citée plus haut. Ce sel est anhydre.

Le sel d'ammonium fut obtenu comme le précédent ; mais comme il est plus soluble dans l'eau, on en reçoit moins si l'on n'a pas la précaution de faire passer un courant de gaz chlorhydrique au travers de la solution. Le sel de magnésium est encore plus soluble, de sorte que pour l'obtenir il faut s'aider tant d'un courant de gaz chlorhydrique que d'un mélange frigorifique artificiel. Ces trois sels se ressemblent à un tel point, qu'il n'est pas possible de les distinguer à la simple vue. M. *Filhol* croit que le sel de magnésium renferme 5 atomes d'eau combinés. En exposant le sel d'ammonium à une chaleur modérée, on peut en chasser le chloride iodique sans décomposer le sel ammoniac.

On peut encore obtenir ces combinaisons en mélangeant un iodure avec le chlorate du même radical, et ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré ; ou bien en traitant le chlorate simultanément par l'iode et l'acide chlorhydrique ; ou bien en traitant l'oxyde du radical par l'iode et un peu d'eau, et faisant passer un excès de chlore dans la liqueur ; ou bien en sursaturant avec du chlore une dissolution de chlorure et d'iode dans l'eau ; ou bien par le chlorure, de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique ; ou bien en dissolvant l'iodure dans l'eau et faisant passer du chlore jusqu'à refus complet, etc., etc.

M. *Sérullas* s'était occupé de ce sujet avant M. *Filhol*, mais il était parvenu à un résultat tout différent. M. *Filhol* trouva qu'on pouvait aussi les obtenir en traitant l'iodate potassique avec de l'acide chlorhydrique étendu de beaucoup d'eau, ou bien en saturant une dissolution de chloride iodique par de l'hydrate potassique ; il se forme un sel qui cristallise en prismes, qui est composé de chlorure potassique et de

iodate potassique, et qui par une élévation de température produit du chloride iodique, et laisse de l'iodure potassique, sans trace sensible de chlore. En traitant ce sel par de l'alcool hydraté, M. *Filhol* enleva le chlorure potassique et obtint un résidu d'iodate.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC LES IODURES. — M. *Rammelsberg* (1) a publié des recherches sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les iodures. On se les procure soit par l'ammoniaque liquide, soit par l'ammoniaque gazeuse; mais d'après la seconde méthode elles renferment plus d'ammoniaque que d'après la première.

L'*iodure zincique* dissous dans l'ammoniaque, et abandonné à l'évaporation spontanée, produit des prismes incolores éclatants. L'eau froide les décompose partiellement, l'oxyde de zinc se précipite sans entraîner l'iode, et la liqueur répand l'odeur de l'ammoniaque, qui renferme de l'iodure zincique dissous. Les cristaux sont anhydres et renferment $Zn\,I^2 + 2\,N^2\,H^6$.

L'iodure zincique sec et le gaz ammoniac produisent ensemble $Zn\,I^2 + 3\,N^2\,H^6$; la masse s'échauffe pendant l'opération et se réduit en une poudre blanche qui se comporte avec l'eau comme la combinaison précédente.

L'*iodure cadmique* est décomposé par une petite quantité d'ammoniaque; il se redissout dans une quantité plus considérable et la combinaison ammoniacale se dépose par le refroidissement, sous forme d'une poudre cristalline qui, d'après l'analyse, est composée de $Cd\,I^2 + N^2\,H^6$.

Quand on opère par voie sèche, la combinaison ne s'effectue que lorsqu'on chauffe l'iodure cadmique; il se produit alors un fort dégagement de chaleur; la masse s'étend, et finit par se réduire en une poudre blanche qui est composée de $Cd\,J^2 + 3\,N^2\,H^6$. L'eau décompose partiellement ces deux combinaisons, mais l'oxyde qui se sépare entraîne avec lui de l'iodure cadmique.

L'*iodure cobaltique* est décomposé par l'ammoniaque de la même manière que les autres sels cobaltiques; il se forme un sel bleu basique qui se précipite, tandis que la dissolution retient un sel brun. Cependant l'ammoniaque précipite d'une dissolution concentrée une poudre rose, qui se redissout dans un excès d'ammoniaque; quand on élève la température, la dissolution devient violet foncé et rouge foncé par le refroidissement. Cette nouvelle combinaison se dépose sous forme de cristaux roses, composés de $Co\,J^2 + 2\,N^2\,H^6$; ils se décomposent facilement à l'air, perdent de l'ammoniaque et deviennent bruns.

Par voie sèche on obtient une poudre rouge jaunâtre $Co\,J^2 + 3\,N^2\,H^6$. L'une et l'autre de ces deux combinaisons se décomposent quand on leur

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 151.

ajoute de l'eau comme lorsqu'on mêle la dissolution du sel avec de l'ammoniaque. En chassant l'ammoniaque à l'aide de la chaleur, on obtient aussi un iodure cobaltique insoluble dans l'eau.

L'*iodure niccolique*, à l'état de dissolution, produit avec l'ammoniaque un précipité bleu clair d'iodure niccolico-ammonique. Ce précipité se dissout dans l'ammoniaque, par la chaleur, et cristallise de cette dissolution en petits cristaux bleus; on en obtient davantage en ajoutant de l'alcool. Ils sont composés de $Ni\,J^2 + 3\,N^2\,H^6$. L'iodure niccolique anhydre n'absorbe le gaz ammoniac qu'à l'aide de la chaleur, et s'étend en une masse jaune blanchâtre $= Ni\,J^2 + 2\,N^2\,H^6$ qui renferme par conséquent moins d'ammoniaque. La première de ces deux combinaisons se décompose quand on la traite par l'eau et laisse de l'hydrate niccolique non dissous.

L'*iodure cuivreux* se dissout bien, quoique en petite quantité, dans l'ammoniaque, sans la colorer, mais on ne peut pas obtenir de combinaison solide par voie humide. L'iodure cuivrique sec absorbe le gaz ammoniac avec développement de chaleur et devient brun. Cette nouvelle combinaison est composée de $Cu^2\,J^2 + 2\,N^2\,H^6$; elle perd de nouveau toute l'ammoniaque quand on élève la température.

L'*iodure cuivrique*, comme on le sait, ne peut pas s'obtenir à l'état isolé, mais on peut le produire en précipitant une dissolution ammoniacale d'un sel cuivrique par de l'iodure potassique. Le précipité se dissout à chaud dans l'ammoniaque et en cristallise (*Berthemot*, Rapport de 1830, p. 144.) M. *Rammelsberg* trouva qu'on pouvait aussi l'obtenir en arrosant l'iodure avec de l'ammoniaque et l'exposant à l'air; la moitié du cuivre s'oxyde et se précipite sous forme d'une poudre brune, tandis que l'autre moitié produit de l'iodure cuivrico-ammonique, qui se sépare en cristaux bleus, par une addition d'alcool. Ces cristaux sont composés de $Cu\,J^2 + 2\,N^2\,H^6$ et renferment de l'eau de cristallisation. M. *Rammelsberg* ne leur attribue que 1 atome d'eau quand même l'expérience s'accorde mieux avec 2 atomes d'iodide cuivrico-ammonique et 3 atomes d'eau.

L'*iodure plombico-ammonique* ne peut pas s'obtenir par voie humide. Par voie sèche on obtient une masse blanche composée de $Pb\,J^2 + N^2\,H^6$.

Iodure bismuthico-ammonique. Le précipité brun que produit l'iodure potassique dans le nitrate bismuthique a été envisagé comme un sel basique, mais c'est de l'iodure bismuthique. Ce dernier absorbe le gaz ammoniac sec et se transforme en une poudre rouge-brique composée de $Bi\,J^2 + N^2\,H^6$.

L'*iodure stanneux* absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur et se tranforme en une poudre blanche $Sn\,J^2 + 2\,N^3\,H^6$.

L'*iodure argentique* produit également une poudre blanche $2\,Ag\,J^3 +$

$N^2 H^6$, dont l'ammoniaque s'échappe tant dans l'eau que dans l'air et laisse un sel jaune. Cette combinaison ne peut pas s'effectuer par voie humide.

L'*iodure mercureux* absorbe l'ammoniaque et devient noir ; en exposant la combinaison à l'air, elle perd de nouveau toute l'ammoniaque et devient verte. L'ammoniaque n'agit par voie humide qu'à l'aide de l'ébullition ; il y a du métal réduit, et la liqueur dépose après l'ébullition la combinaison suivante.

L'*iodure mercurico-ammonique* se forme lentement à froid par voie humide. Il se forme plus rapidement à chaud ; une partie se dissout et cristallise ensuite par le refroidissement ; la partie insoluble se décompose presque immédiatement. Les cristaux sont formés de $2 Hg J^2 + N^2 H^6$. M. *H. Rose* a obtenu précédemment une combinaison par voie sèche et l'a trouvée composée de $Hg J + N^2 H^6$ (Rapport 1831, p. 159, éd. s.).

Quand on fait bouillir l'iodure mercurique avec de l'ammoniaque, il change de couleur et devient brun ; la partie insoluble est un mélange d'iodure mercurico-ammonique et d'une amide, qu'il faut faire bouillir à plusieurs reprises avec de nouvelles portions d'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur bouillante qu'on décante ne dépose plus de l'iodure ammonique par le refroidissement. Le résidu est une amide brune tirant sur le pourpre ; elle supporte une température de + 180° sans s'altérer ; elle ne produit pas de trace d'ammoniaque par l'ébullition avec l'hydrate potassique, mais elle en produit quand on lui ajoute une dissolution de sulfure barytique. Soumise à la distillation sèche, elle fond en un liquide brun foncé, elle dégage du gaz ammoniac, du nitrogène et une trace d'eau ; l'iodure mercurique et le mercure se subliment sans laisser de résidu. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et dépose par le refroidissement des cristaux d'iodure, mélangés de cristaux jaunes ; c'est la combinaison double de l'iodure et du chlorure $Hg Cl^2 + Hg I^2$. Le résultat de l'analyse, qui n'est pas aussi exact qu'on le désirerait, s'approche cependant de la formule $Hg I^2 + 2 Hg O + Hg N^2 H^4$.

Pour confirmer cette composition par la synthèse, on traita l'iodure mercurique avec une lessive chaude de potasse, qui le transforma en $Hg I^2 + 3 Hg O$ jaune, combinaison assez difficile à obtenir, de manière à ce qu'il ne reste pas un peu d'iodure, ou que de l'oxyde mercurique ne soit pas mis en liberté. On sécha cette combinaison à + 120°, et on l'exposa à un courant de gaz ammoniac sec, en élevant la température jusqu'à + 180°. Il se dégagea un peu d'*eau*, et on obtint la même amide que plus haut, ce qui met sa composition véritable hors de doute.

SELS POTASSIQUES, CYANURE POTASSIQUE. — M. *Wiggers* (1) a décrit

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 65.

une méthode pour préparer le cyanure potassique, qui l'emporte sur toutes celles employées jusqu'à ce jour. Elle consiste à recueillir les vapeurs d'acide prussique dans une solution alcoolique d'hydrate potassique, d'où le cyanure potassique engendré se précipite sur-le-champ. On introduit dans la cornue un mélange de 2 parties de cyanure ferroso-potassique, avec 1 partie 1/2 d'acide sulfurique, étendu préalablement de 1 partie 1/2 d'eau et refroidi. Dans le récipient, on met une solution incolore de 1 partie d'hydrate potassique pur, dans 3 à 4 parties d'alcool à 90 p. 100. Le récipient ou la cornue doivent être tubulés et munis de tubes de sûreté. On maintient le récipient aussi froid que possible, et l'on conduit la distillation très-doucement, à cause de la grande chaleur qui est développée dans le récipient par la condensation. Dès que l'ébullition dans la cornue est troublée par des soubresauts, on arrête l'opération; car c'est un signe que la plus grande partie de l'acide prussique est chassé, et, si l'on continuait, on étendrait avec de l'eau la liqueur dans le récipient. Cette liqueur est transformée en une bouillie de cyanure potassique précipité, tenu en suspension par la solution alcoolique de potasse non décomposée. On recueille le précipité sur un filtre, on le délivre de l'eau-mère, par des lavages à l'alcool; puis, on le presse et on le fait sécher dans le filtre même, sur une plaque de fer chaude. 2 onces de cyanure ferroso-potassique, traitées de cette manière, produisent 6 gros de cyanure potassique. Cette proportion est un peu au-dessous du calcul : la raison en est que l'on ne peut pas chasser complétement l'acide prussique par la distillation, et que l'alcool dissout à peu près 1 p. 100 de son poids de cyanure potassique. D'un autre côté, on peut difficilement obtenir cette combinaison aussi pure par d'autres méthodes. On peut rentrer en possession de l'alcool en le distillant sur un sel métallique, tel que le vitriol vert calciné.

Sulfocyanure potassique et séléniocyanure potassique. — M. *Wiggers* (1) a aussi démontré que le soufre ou le sélénium, mêlés en quantité convenable avec du cyanure potassique pulvérisé, et portés à l'ébullition dans l'eau, se dissolvent en une liqueur incolore, qui produit, par l'évaporation, des cristaux de sulfocyanure ou de séléniocyanure potassique.

Le phosphore ne se dissout pas.

Cyanure ferroso-potassique avec de l'iode et de l'oxyde mercurique. — M. *Preuss* (2) a trouvé que l'iode se dissolvait abondamment, à l'aide de la chaleur, dans une solution de cyanure ferroso-potassique, tellement que la liqueur devient noire et répand une odeur d'iode insupportable. Quand on ajoute à une dissolution passablement

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 319.
(2) Ibid., 323.

concentrée et chaude de cyanure ferroso-potassique la quantité d'iode nécessaire pour communiquer une couleur vert-olive à la liqueur, on obtient, par le refroidissement, des cristaux fins, soyeux et jaunes, que l'on retire de l'eau-mère par décantation, qu'on exprime dans du papier Joseph et qu'on sèche dans le vide. Il les suppose formés de 1 atome d'iodure potassique, combiné chimiquement avec 1 atome de cyanure ferrico-potassique $= K\,I^2 + (3\,K\,Cy^2 + Fe^2\,Cy^6)$.

M. *Preuss* remarqua, en outre, qu'en faisant bouillir du cyanure ferroso-potassique avec de l'oxyde mercurique, il se sépare d'abord de l'oxyde ferrique, et qu'ensuite on obtient, par la concentration de la liqueur filtrée, des cristaux rhomboédriques jaune pâle et brillants. La dissolution de ces cristaux dans l'eau produit du sulfure mercurique, par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur, séparée de ce précipité, dépose par l'évaporation des cristaux lamelleux, d'une couleur un peu plus claire, et qui dégagent de l'hydrogène sulfuré quand on les traite par un acide.

Si ces observations sont exactes, ces deux nouvelles combinaisons possèdent une composition assez intéressante pour mériter de faire le sujet de recherches plus approfondies.

Sulfate potassique et sa manière de se comporter avec les acides. — M. *Jacquelin* (1) a examiné l'action qu'exercent l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et l'acide tartrique, sur le sulfate potassique, et est arrivé à des résultats fort intéressants.

Avec l'acide sulfurique : 1 poids atomique de sulfate potassique et 1 poids atomique d'acide sulfurique, dissous ensemble dans de l'eau chaude, produisent, par la cristallisation, du bisulfate potassique anhydre, même jusqu'à la dernière goutte.

On obtient le même résultat quand on emploie 1 poids 1/2 atomique. En prenant 2 poids atomiques d'acide sulfurique, on obtient aussi des cristaux de bisulfate anhydre; mais, en les laissant dans la liqueur pendant cinq jours, ils se transforment, de prismes déliés, en cristaux rhomboédriques, dont la formule est $KO\,SO^3 + H^2\,O\,SO^3$. Cette transformation est d'autant plus rapide qu'on emploie une quantité plus considérable d'acide sulfurique.

La dissolution aqueuse du bisulfate potassique anhydre produit, par l'évaporation, du bisulfate anhydre cristallisé, jusqu'à la fin.

En faisant cristalliser le bisulfate dans l'acide nitrique étendu, on obtient la plus grande partie à l'état anhydre, et une petite quantité hydratée.

La dissolution du sulfate potassique neutre dans l'acide nitrique

(1) Ann. de ch. et de ph., LXX, 311.

chaud dépose d'abord des cristaux de bisulfate hydraté, ensuite un autre sel, composé de $2 KO SO^3 + H^2 O N^2 O^5$.

L'acide phosphorique ne produit point de bisulfate; le sel qui cristallise possède une composition analogue, savoir : $2 KO SO^3 + H^6 O^3 P^2 O^5$.

L'acide chlorhydrique produit un bisulfate hydraté et du chlorure potassique. Si l'on ajoute à la fois de l'acide tartrique, on obtient du bitartrate.

L'acide acétique n'exerce d'autre action que celle d'un dissolvant.

Ces combinaisons ont été analysées avec un grand soin, et les résultats s'accordent bien avec les formules.

Le *bisulfate anhydre* cristallise en prismes; son poids spécifique est 2,217, et son point de fusion est + 210°. Le *bisulfate hydraté* cristallise en rhomboèdres : il renferme 1 atome d'eau; son poids spécifique est 2,165, et il entre en fusion à 197°.

La *combinaison avec l'acide nitrique* cristallise en prismes obliques; son poids spécifique est 2,581; elle entre en fusion à + 150° et renferme 1 atome d'eau.

La *combinaison avec l'acide phosphorique* cristallise en prismes hexagones obliques; son poids spécifique est 2,296; elle fond à +240° et renferme 3 atomes d'eau.

M. *Jacquelin* n'a pu obtenir qu'une seule fois (1) la combinaison correspondante d'acide sulfurique $= 2 KO SO^3 + H^2 O SO^3$, que M. *Philips* a découverte.

Ces sels retiennent l'eau, même à + 120°. L'eau et l'alcool enlèvent à ces combinaisons l'acide étranger et laissent du sulfate potassique neutre. C'est sur ce fait que reposent les formules que nous avons données : on arrive cependant au même résultat, en traitant le bisulfate avec de l'alcool; mais, comme les expériences de M. *H. Rose* nous ont montré que l'acide sulfurique anhydre peut se combiner aussi bien avec le nitrate potassique qu'avec les chlorures (Rapport 1837, p. 137), sans que ces derniers éprouvent de décomposition par l'acide plus puissant, nous avons toute raison d'admettre des combinaisons, formées d'un acide plus faible, avec le sel potassique d'un acide plus puissant.

Formation du salpêtre. — M. *Kuhlman* (2) a attiré notre attention sur le rôle que pouvait jouer la formation de l'ammoniaque dans la putréfaction des matières animales, pour déterminer la formation du salpêtre. Il a prouvé que l'eau-mère du salpêtre renferme de l'ammoniaque, et ne voit pas d'impossibilité à ce que l'azote de l'ammoniaque contribue à engendrer l'acide nitrique.

(1) Il ne dit pas comment il l'a obtenue cette fois-ci. On doit toujours pouvoir l'obtenir en dissolvant dans de l'eau, par exemple, 1 poids atomique de sulfate neutre et 2 à 3 poids atomiques de bisulfate, et évaporant, de sorte que le sel qu'on cherche cristallise dans une eau-mère saturée par du bisulfate.

(2) Ann. der Pharm., XXIX, 272.

Formation du chlorate potassique. — M. *Otto* (1) a soumis à une épreuve le fait que M. *Mackenzie* a avancé (Rapport 1839, p. 225, éd. s.), savoir, que le chlore, mélangé avec de l'air ou de l'oxygène, produit, dans une solution alcaline, plus de chlorate potassique que n'en produit le chlore seul; c'est-à-dire que les hypochlorites passent à un état d'oxydation supérieure.

M. *Otto* trouva qu'en faisant passer un courant de chlore, mélangé d'air atmosphérique, dans une dissolution de carbonate potassique, et recueillant le gaz après l'opération, sur du lait de chaux, pour le dépouiller d'acide carbonique et de chlore, on obtenait, au commencement, de l'air atmosphérique, et ensuite un gaz qui devenait de plus en plus riche en oxygène, à mesure que l'opération avançait, de sorte que, vers la fin, il renfermait environ le tiers de son volume de gaz oxygène. L'observation de M. *Mackenzie* ne paraît donc pas se baser sur des observations exactes.

Préparation de carbonate potassique au moyen du sulfate. — M. *Landmann* (2) a trouvé une méthode pour préparer du carbonate potassique, au moyen des résidus de sulfate potassique que fournit la fabrication de l'acide nitrique. On réduit le sel à l'état de sulfure potassique, en le fondant dans un vase en fer avec de la poussière de charbon. On dissout le sulfure potassique dans du vinaigre de bois brut, on en sursature l'alcali, on filtre, on évapore à siccité en écumant le goudron, et l'on calcine la masse dans un vase de fer pour détruire toutes les matières pyrogénées. On reprend la masse fondue par de l'alcool et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique, qui, d'après M. *Pelouze*, précipite du carbonate potassique pur. On retire l'alcool en le distillant sur de l'hydrate calcique, et on obtient un résidu d'acétate calcique propre à la préparation de l'éther acétique.

Ne serait-il pas plus court et plus sûr de détruire l'acide acétique par la calcination et d'extraire par l'eau l'alcali de la masse calcinée?

Tartrate potassique avec acide borique. — M. *Soubeiran* (3) a fait de nouvelles expériences sur la crème de tartre soluble qu'on obtient en faisant bouillir du bitartrate potassique avec de l'eau et de l'acide borique. Il a confirmé les faits que M. *Duflos* avançait, qu'il existe deux combinaisons, l'une $KO\bar{T} + Bo\,O^3\bar{T}$ et l'autre $2\,KO\bar{T} + Bo\,O^3\,\bar{T}^2$. On prepare la première en faisant bouillir 1 poids atomique de $KO\bar{T}^2$ avec 1 poids atomique en plus de $Bo\,O^3$; et, en extrayant l'excès d'acide borique par l'alcool après avoir évaporé à siccité, la seconde combinaison qui est beaucoup plus soluble reste dans l'eau-mère, après que l'excès de crème de tartre employé s'est déposé.

(1) Archiv. der Pharm., XIX, 161.

(2) Pogg. Ann., XLVI, 65.

(3) Ann. der Pharm., XXXI, 192.

Biantimoniate potassique. — M. *Figuier* (1) a fait connaître une meilleure méthode pour la préparation du biantimoniate potassique (l'antimonium diaphoreticum des pharmaciens). On mélange ensemble 1 partie d'antimoine pur bien pulvérisé avec 3 parties de salpêtre pilé; on introduit le mélange par petites portions dans un creuset, et on chauffe peu à peu jusqu'à ce que tout le métal soit oxydé, puis on maintient toute la masse au rouge vif pendant une demi-heure. On pulvérise la masse fondue et on la reprend par 4 parties d'eau froide, qui en extrait le nitrite potassique et le carbonate potassique. On fait ensuite bouillir le résidu plusieurs fois de suite avec de l'eau, tant que celle-ci en dissout quelque chose. On obtient toujours dans cette opération un résidu insoluble qui consiste en biantimoniate potassique moins pur, et qui a perdu la propriété d'être soluble n'ayant pas assez de base pour former le sel neutre soluble. En traitant les eaux de lavage qui renferment de l'antimoniate potassique neutre par un courant d'acide carbonique, le biantimoniate se précipite sous forme d'une poudre blanche éclatante. M. *Figuier* a analysé les produits des méthodes de préparation différentes, et a trouvé que l'élément principal est le biantimoniate potassique, mais qu'il renferme aussi de l'acide antimonieux et de l'oxyde antimonique quand le salpêtre n'a pas été ajouté en excès. La combinaison que l'acide carbonique précipite est parfaitement pure et se compose de $KO\ Sb^4\ O^5 + 6\ H^2\ O$, ainsi que M. *Guibourt* l'a montré avant lui.

M. *Buchner* père (2) a confirmé l'exactitude des expériences de M. *Figuier*, et a trouvé en outre que si l'on ajoute du carbonate potassique au mélange d'antimoine et de salpêtre avant la déflagration, on obtient un résidu insoluble beaucoup moins considérable que quand on reprend la masse par l'eau bouillante. On ne doit pas faire usage de ce résidu insoluble comme de remède, car il est sans effet, et renferme en outre les oxydes des métaux qui étaient mélangés à l'antimoine, tels que du fer et du plomb. M. *Buchner* propose de précipiter le biantimoniate par de l'acide acétique, qu'on ajoute goutte à goutte jusqu'à ce que l'alcali soit exactement neutralisé. Cette méthode est néanmoins plus dispendieuse, que de précipiter par de l'acide carbonique qu'on dégage du carbonate calcique par l'acide chlorhydrique, qui est actuellement à un prix si bas dans le commerce. En observant la même précaution de ne pas dépasser la neutralisation de l'alcali, on pourrait, au lieu d'acide acétique, employer avec le même avantage de l'acide sulfurique étendu ou bien de l'acide chlorhydrique pur. L'acide carbonique a toutefois l'avantage qu'un défaut d'exactitude de la part de l'opérateur n'altère en rien la composition du produit.

(1) Ann. der Pharm., XXX, 238.
(2) Buchner's Repert., XVI, 145.

Hyposulfantimonite potassique. — D'après M. *Kohl* (1), on se procure de la manière suivante l'hyposulfantimonite potassique. On fond ensemble 100 parties de sulfure antimonique avec 274 parties de sulfure potassique K . S, on dissout la masse dans de l'eau privée d'air, on ajoute un peu d'alcool pour séparer les parties insolubles et pour avoir une liqueur claire qu'on décante. On évapore ensuite la partie claire décantée, en la faisant bouillir sur de l'antimoine métallique bien pulvérisé, et on laisse reposer après une certaine concentration; on décante et on continue à évaporer jusqu'à consistance sirupeuse faible. Toute cette opération doit avoir lieu à l'abri du contact de l'air; outre cela, on doit avoir soin d'ajouter un peu d'hydrate potassique pour redissoudre le sulfure antimonique au cas où il s'en précipiterait. Le sel en question cristallise par le refroidissement en lames rhomboïdales incolores, groupées de différentes manières; il suffit de les exprimer et de les sécher au-dessus d'acide sulfurique. On peut aussi obtenir ce sel, en dissolvant un précipité de sulfure antimonique à froid et jusqu'à saturation dans une solution de K . S. Il a une saveur hépatique désagréable. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il produit de l'eau, devient brun, mais ne fond pas encore à la température où le verre se ramollit. Quand il est froid, il est jaune orange et se redissout presque complétement dans l'eau. Le sel cristallisé est insoluble dans l'alcool anhydre, mais il se dissout dans l'alcool étendu, d'autant plus qu'il est plus étendu. Il tombe peu à peu en déliquescence à l'air. Il se dissout facilement dans l'eau et produit une dissolution qui ne tarde pas à se décomposer. Par l'ébullition elle dissout du sulfure antimonique, et dépose du kermès en abondance par le refroidissement. L'alcool anhydre précipite ce sel de sa dissolution aqueuse concentrée sous forme de gouttes oléagineuses. Les acides étendus précipitent du sulfure antimonique sous forme d'une poudre rouge orange; les bicarbonates alcalins produisent la même réaction; les carbonates communiquent au précipité la couleur du kermès. D'après une analyse dont on ne connaît pas les détails, il paraît que ce sel est composé de 69,539 de sulfure potassique, 8,536 de sulfide hypantimonieux et de 23,125 d'eau, d'où l'on tire la formule $5\ KS,\ Sb^2\ S^3 + 10\ H^2\ O$ qui est certainement vraisemblable. Mais il y a nécessairement ici une erreur de calcul, car si l'analyse est exacte, la formule qui s'en approche le plus est $25\ KS,\ Sb^2\ S^3 + 50\ H^2\ O$. Le nombre d'atomes du potassium est 10 fois plus considérable dans l'analyse que dans la formule.

Sels de sodium, hyposulfantimonite sodique. — M. *Kohl* a préparé de la même manière le sel correspondant de sodium qui cristallise en tétraèdres, et, si la solution est très-concentrée, en aiguilles

(1) Archiv. der Pharm., XVII, 257.

groupées en aigrettes et jaunâtres. D'après son analyse, il se compose de 20,897 de sulfure sodique, *44,444* de sulfide hypantimonieux et 34,659 d'eau ; de là il calcule la formule *4* Na S, $Sb^2 S^3 + 3 H^2 O$; mais ces nombres se rapprochent davantage de la formule 2 Na S $Sb^2 S^3 + 16 H^2 O$. M. Kircher (1) a aussi essayé de préparer ce sel en dissolvant à l'aide de l'ébullition et dans une atmosphère privée d'oxygène du sulfure antimonique obtenu par voie humide, dans le double de son poids de sulfure sodique cristallisé. Il se sépare de l'antimoine métallique pendant l'ébullition et encore davantage pendant le refroidissement. Il obtint le même sel que M. *Kohl* a décrit (pag. 71). Le sulfure antimonique précipité par les acides fut analysé au moyen de l'hydrogène ; il était composé de $Sb^2 S^5$. Deux analyses conduisirent aux résultats suivants.

SULFURE ANTIMONITE SODIQUE.

	Trouvé.			
	1	2	Atomes.	Théorie.
Sulfure sodique.	23,44	22,76	3	23,267
Sulfide antimonique. . .	41,43	41,57	1	41,277
Eau.	34,62	35,75	20	35,456

D'où l'on a 3 Na S, $Sb^2 S^5 + 20 H^2 O$. La circonstance observée par M. *Kircher*, qu'il se précipite de l'antimoine à l'état metallique pendant la préparation de ce sel, jette quelques doutes sur la production des hyposulfantimonites alcalins.

BICARBONATE SODIQUE. — M. *Mohr* (1) a observé que lorsqu'on prépare du bicarbonate sodique au moyen du carbonate cristallisé, l'absorption d'acide carbonique est très-lente au commencement, et que plus tard elle est si rapide que la masse s'échauffe et que le gaz est absorbé aussi rapidement qu'il se dégage. C'est cette élévation de température qui en est probablement la cause. Pour saturer la soude sans perdre de l'acide carbonique, il se sert d'un appareil analogue aux briquets à gaz hydrogène et à éponge de platine. Il enlève le fond d'un flacon cylindrique et fixe dans le gouleau un bouchon de liége traversé par un tube de verre qui, intérieurement, ne dépasse le bouchon que de quelques lignes ; à la partie extérieure il fixe un robinet en laiton qui communique par un tube de verre au vase où l'acide carbonique doit être employé. On renverse ce flacon, on le remplit de morceaux de craie, de marbre ou de calcaire, et l'on fixe par-dessus un réseau de fil de cuivre, ou bien même si l'on n'a rien de mieux on y met une planchette en bois qui retient les morceaux de calcaire quand on retourne le flacon. Cela posé, on place le flacon le cou tourné par en haut, dans un

(1) Archiv. der Pharm., XXIX, 368.

ase plus large qu'on remplit à moitié d'acide chlorhydrique étendu, e manière à ce qu'il puisse pénétrer entre les morceaux de calcaire uand on ouvre le robinet. Le flacon se remplit donc d'acide carboni-ue, et l'on peut dès ce moment avoir constamment à sa disposition ne source d'acide carbonique dont on règle le dégagement, d'après le esoin, au moyen du robinet. Cet appareil peut être d'un grand avan-ge dans un laboratoire.

Il me semble qu'on peut introduire une simplification dans cet appa-eil, en faisant un trou dans le fond du flacon avec un burin et de huile de térébenthine camphrée, au lieu d'enlever le fond complète-ent. On remplit alors le flacon de calcaire par le cou, on le surmonte nsuite d'une douille munie d'un robinet à vis, et on le fixe à un cou-ercle percé d'un trou, dont on recouvre le vase qui renferme l'acide.

Quand on remplit l'appareil de gaz, pour la première fois, il faut voir soin de chasser tout l'air atmosphérique par de l'acide carbonique.

Quand on veut saturer du carbonate sodique avec de l'acide carbo-ique, il est bon de se servir d'un vase à large ouverture, car le gâteau ui se forme est si dur qu'on ne peut pas le casser dans un vase de erre, mais on doit le retirer tel qu'il est. M. *Mohr* ne nous apprend as comment on peut fermer hermétiquement un pareil vase. Lorsque 'air atmosphérique est chassé du vase qui renferme le carbonate so-dique, on le ferme et l'appareil travaille tout seul : ce ne serait que dans le cas où l'absorption serait trop rapide qu'il faudrait empêcher 'acide de monter dans le tube, en fermant le robinet.

Lithium, sulfate lithique. — M. *Wittstein* (1) a indiqué un moyen le tirer le lithium de la triphyline (Rapport 1835, p. 213, éd. s.) un minéral rès-abondant en Bavière. Ce minéral est un composé basique de phos-phate lithique, avec du phosphate manganeux et du phosphate ferreux. On réduit 8 onces de triphyline en poudre fine, que l'on triture dans le mortier, après avoir ajouté 5 onces d'acide nitrique de 1, 23 D. : on est obligé de broyer le minéral avec l'acide, car, sans cela, il s'agglu-tine. On ajoute ensuite 6 gros d'acide sulfurique, et on évapore à sic-cité. La lithine se combine avec l'acide sulfurique, et l'acide phospho-rique se réunit aux autres oxydes et forme avec eux une combinaison insoluble. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le sulfate lithique et un peu de sulfate manganeux, qu'on sépare au moyen de sulfhydrate ammonique. On filtre, on évapore à siccité, et on fond le sel lithique. Quand on dissout le sel fondu dans de l'eau froide, il reste un petit résidu de sulfate calcique avec un peu d'oxyde ferrique. La dissolution renferme encore un peu de gypse, dont on peut la débarrasser en le précipitant par l'oxalate ammonique. On retire en tout 1 once de sel pur.

(1) Buchner's Repert. Z. R., xv, 366.

Ce sel fond facilement. D'après M. *Arfwedson*, il n'est facilement fusible que lorsqu'il est souillé par du gypse; mais M. *Wittstein* rejette cette supposition entièrement, et, si le sel qu'il a soumis à l'épreuve ne renfermait pas d'acide phosphorique, ce qui n'a point été décidé par l'expérience, on peut expliquer cette divergence d'opinions en ce que le sel de M. *Arfwedson* n'a jamais été parfaitement privé de soude, ce qui doit changer considérablement sa fusibilité. Le sulfate lithique ne cristallise pas par le refroidissement, mais bien par l'évaporation à une douce chaleur ; il dépose alors de grandes tables incolores, qui renferment 1 atome d'eau de cristallisation : 100 parties d'eau à + 18° dissolvent 42,8 parties de sel cristallisé et 34,6 parties de sel anhydre.

On peut certainement obtenir le chlorure lithique de la triphyline, en le traitant par l'acide chlorhydrique; mais M. *Wittstein* croit qu'il est plus avantageux de le préparer en traitant le sulfate par le chlorure barytique.

AMMONIAQUE, SELS HALOIDES. — M. *Bineau* (1) a repris et poursuivi ses expériences sur les combinaisons du chlorure cyanique et du bromure cyanique avec l'ammoniaque, dont nous avons parlé dans le Rapport précédent, p. 245.

Chlorocyanure ammonique. On sait qu'il existe deux combinaisons isomères de chlore et de cyanogène. L'une d'elles s'obtient en exposant du cyanure mercurique dans une atmosphère de chlore sec dans l'obscurité : elle est gazéiforme et se compose de 1 volume de cyanogène gazeux et de 1 volume de chlore, combinés sans condensation en 2 volumes. L'autre s'obtient en faisant agir les rayons directs du soleil sur un mélange d'acide cyanhydrique et de chlore sec : elle est solide, cristallisée, et se compose de 12 volumes de chacun des deux haloïdes, condensés de 3 volumes à 1 volume à l'état de gaz (Rapport 1839, p. 190, éd. s.). M. *Bineau* se proposait de leur trouver quelques propriétés distinctives, au moyen de leurs combinaisons avec l'ammoniaque. Nous désignerons la combinaison gazeuse par *a* chlorocyanogène et la combinaison cristallisée par *b* chlorocyanogène.

a Chlorocyanure ammonique. Nous avons vu, dans le Rapport précédent, p. 245, éd. s., comment on prépare cette combinaison, et quelle est sa composition, $N^2 H^6 Cy^2 + N^2 H^6 Cl^2$. D'après ses derniers essais, elle ne se décompose ni par l'eau froide, ni par l'eau bouillante; elle rougit le tournesol ; le gaz chlorhydrique sec ne lui enlève point son ammoniaque ; l'acide chlorhydrique liquide n'y détermine point de dégagement de gaz; l'acide sulfurique la dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique, et sans former d'acide carbonique ; l'acide nitrique la décompose lentement, en développant de l'acide carboni-

(1) Ann. de ch. et de ph., LXX, 251.

que, de l'acide chlorhydrique, un peu de chlore et du gaz oxyde nitrique. La potasse produit un dégagement d'ammoniaque. Par la distillation sèche, elle laisse un résidu de mellon, que M. *Bineau* a analysé.

b Chlorocyanure ammonique. On se procure cette combinaison en exposant du *b* chlorocyanogène pulvérisé dans une atmosphère d'ammoniaque sèche pendant 24 heures dans l'obscurité, à un endroit froid. Elle se compose en poids, de 73 parties de chlorocyanogène et 27 parties d'ammoniaque, ce qui correspond à 1 volume de *b* chlorocyanogène et 4 volumes d'ammoniaque. (Les capacités de saturation de ces deux modifications sont donc différentes. On peut saisir la différence le plus facilement, en comparant le rapport entre le volume du chlore et celui de l'ammoniaque, qui, dans la combinaison *a*, est = 1 : 4, et, dans *b*, 1 : 2,66; d'où il paraît probable que l'un des haloïdes est saturé par une plus grande quantité d'ammoniaque que l'autre. Si, par exemple, nous désignons par A un atome double d'ammoniaque, la formule deviendra $3\,A\,Cl + A^2\,Cy^3$. Cette combinaison est presque blanche; elle est inodore et sans saveur décidée; elle est inaltérable à l'air, supporte une température de + 130°, sans se décomposer, et produit par la distillation sèche, sans fondre préalablement, de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac; ensuite elle fond en une masse blanche, qui, à une température plus élevée, perd de l'ammoniaque et se réduit à l'état de mellon. Elle rougit le tournesol plus faiblement et plus lentement que la précédente; l'eau en dissout peu ou point, mais acquiert cependant la propriété de troubler les solutions d'argent; l'acide sulfurique la dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique pur; l'acide nitrique agit lentement à froid, et la transforme, après quelques heures, en acide cyanurique; l'acide chlorhydrique n'exerce pas d'action sensible; la potasse la dissout en dégageant de l'ammoniaque.

C'est, en vérité, une grande perte que M. *Bineau* n'ait pas étudié les produits de toutes les métamorphoses que ces combinaisons éprouvent, par la chaleur, les acides et les alcalis.

Bromocyanure ammonique. Outre la combinaison dont nous avons parlé dans le Rapport précédent, p. 245 (éd. s.), et qui renferme 3 atomes d'ammoniaque sur 1 atome de bromocyanogène, il en existe une autre qui est solide, tandis que la première est liquide. On obtient la combinaison liquide, en exposant du bromocyanogène à l'action du gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. Au commencement, l'absorption est très-rapide; plus tard il fond, et dès lors l'absorption se ralentit, de sorte qu'il faut un temps assez considérable avant que la saturation soit parfaite. Cette combinaison est incolore, possède une odeur d'ammoniaque assez pénétrante, et renferme 50,4 de bromocyanogène et 49,6 d'ammoniaque, ou bien en volumes, d'après le calcul,

1 volume de bromocyanogène et 6 volumes de gaz ammoniac. Elle a peu de stabilité : exposée à l'air, elle perd rapidement 2 atomes d'ammoniaque (4 volumes), et se transforme en bromocyanure ammonique solide, qui ne renferme que la quantité d'ammoniaque nécessaire pour saturer la combinaison des deux haloïdes. La transformation est plus rapide quand elle s'effectue à une douce chaleur; quand elle résulte de l'évaporation à l'air, elle se présente sous forme d'aiguilles fines et incolores; par la chaleur, elle devient blanche et pulvérulente. Elle ne possède pas d'odeur, mais sa saveur est très-piquante. Elle fond à une température fort élevée, cependant avant la température rouge : elle entre en ébullition et dégage d'abord de l'ammoniaque, puis du bromure ammonique, et laisse un résidu de mellon. Elle est soluble dans l'eau, et il s'en dépose de nouveau par l'évaporation. Une dissolution argentique produit, dans sa dissolution aqueuse, un précipité cailleboté jaunâtre. Le sel sec, traité par l'acide nitrique, dégage du brome; l'acide sulfurique dégage du brome et de l'acide bromhydrique; l'acide chlorhydrique le dissout sans dégagement de gaz. Il le trouva composé de 75,3 de bromocyanogène et de 24,7 d'ammoniaque $= N^2 H^6 Br^2 + N^2 H^6 Cy^2$.

Cyanure ammonique. — On a fait quelques expériences sur le cyanure ammonique, qui ont confirmé la composition qu'on lui attribuait par la théorie : il se compose de volumes égaux de gaz ammoniac et d'acide cyanhydrique gazeux, combinés, sans condensation, en 2 volumes de cyanure ammonique gazeux.

Sulfhydrate ammonique et sulfure ammonique libre. — M. *Bineau* a continué ses recherches sur les combinaisons de l'ammoniaque avec le sulfide hydrique. Quand on mélange les deux gaz à la température ordinaire, ils se condensent par volumes égaux, et le produit cristallisé qu'on obtient est du sulfhydrate ammonique, quel que soit l'excès d'ammoniaque employé; mais, si l'on refroidit le vase où la combinaison s'effectue, jusqu'à — 18°, il se condense 1 volume de gaz ammoniac en sus, et l'on obtient du sulfure ammonique $N^2 H^8 S$, qui, à la simple vue, se distingue peu du sulfhydrate. A une température de — 18°, il se conserve dans l'air sans altération : il produit une réaction alcaline sur le tournesol; mais, sitôt qu'on élève la température, il se dégage du gaz ammoniac, qui laisse un résidu de sulfhydrate ammonique.

Bisulfarsénite ammoniacal. — M. *Bineau* a déterminé la quantité d'ammoniaque qu'absorbe le sulfide arsénieux qu'on laisse se saturer de gaz d'ammoniac sec. La combinaison qui en résulte renferme 6 1/2 p. 100 d'ammoniaque, ce qui correspond à $N^2 H^6 + 2 As S^3$. L'ammoniaque peut en être chassée par la chaleur.

Sulfophosphite ammoniacal. — M. *Bineau* fondit ensemble du soufre et du phosphore dans les proportions nécessaires pour former

$P^2 S^5$, et satura ce dernier de gaz ammoniac ; la saturation s'opéra si entement, qu'il était obligé de le laisser dans l'ammoniaque pendant six nois, pour être sûr qu'il était saturé. Cette nouvelle combinaison ren- 'erme 17, 5 p. 100 d'ammoniaque, correspondant si exactement à la for- nule $N^2 H^6 P S^5$, que le calcul donne 17, 72 p. 100 d'ammoniaque. Elle est solide, jaunâtre et possède une saveur hépatique. Elle absorbe 'humidité de l'air et dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré ; soumise à la distillation, elle se ramollit sans se fondre, elle dégage du gaz hydrogène sulfuré, elle produit un sublimé de sulfhydrate ammo- iique, plus tard il vient du sulfure de phosphore, et il reste un résidu le nitrure de phosphore. Traitée par l'eau, elle produit du phosphite mmonique, du sulfhydrate ammonique et du sulfophosphite ammoni- que. Il n'ajoute pas comment il a reconnu la présence de ce dernier corps, qui jusqu'à présent est inconnu.

SULFATE AMMONIACAL.—M. *H. Rose* (1) a décrit une nouvelle méthode our préparer le sulfate ammoniacal, au moyen de laquelle on l'obtient lus facilement et en plus grande quantité que d'après la méthode pré- édente qui consistait à faire absorber du gaz ammoniac sec à de l'acide ulfurique anhydre. L'inconvénient de cette méthode est de fournir un nélange du sel neutre et du sursel, dont le premier est pulvérulent et e second dur et gommeux ; ce dernier est en plus grande proportion et e se sature de gaz ammoniac que fort lentement. La nouvelle méthode onsiste à transformer cette masse en sel neutre, ce qui s'opère en chas- ant tout le gaz ammoniac restant, par un courant d'air atmosphérique ec, jusqu'à ce que l'air qui en sort ne produise plus de vapeur blanche utour d'un bouchon de verre humecté d'acide chlorhydrique ; cette opé- ation est lente, mais indispensable, parce que sans cela l'ammoniaque ui reste donne naissance à du sulfate ammonique.

Il s'agit maintenant de dissoudre le sel dans l'eau ; mais comme l'acide nhydre s'échaufferait considérablement et par cela même engendrerait le el qu'on tâche d'éviter, on place le flacon dans de l'eau et on le recou- re d'une cloche. De cette manière il absorbe l'eau peu à peu sans s'é- hauffer, et on peut, sans peine, rendre la dissolution complète en ajou- ant de l'eau froide. Cela posé, on traite la dissolution par du carbonate arytique pour enlever l'acide sulfurique, et quand elle ne rougit plus e tournesol on la filtre et on l'évapore à $+ 50°$ pour commencer (par ébullition le sel repasserait à l'état de sel ammonique) et ensuite sous ne cloche avec de l'acide sulfurique. Si l'on fait l'expérience avec des uantités tant soi peu considérables, on obtient des cristaux d'un demi- ouce de longueur qu'on doit avoir soin de retirer de l'eau-mère, parce ue cette dernière se réduit finalement en une masse confuse, mais non ltérée.

(1) Pogg. Ann., XLVII, 471.

M. *Gustave Rose* (1) a déterminé la forme de ces cristaux qui présentent la remarquable singularité d'être le seul exemple connu d'hémiédrie avec des faces parallèles dans un cubooctaèdre.

M. *H. Rose* propose d'appeler ces combinaisons d'ammoniaque, des sels d'ammone, et de dire sulfate d'ammone, sulfite d'ammone, etc., pour éviter la confusion qui peut provenir de ce que les sels ammoniques sont appelés vulgairement sels d'ammoniaque. Il vaudrait certainement mieux s'en tenir à la dénomination la plus exacte et appeler sels ammoniacaux ceux qui renferment de l'ammoniaque, et sels ammoniques ceux qui renferment de l'oxyde ammonique. La dénomination de M. *Rose* est un moyen facile de prévenir une confusion, mais on ne doit jamais épargner de la peine pour arriver à ce qui est d'accord avec les principes.

M. *Rose* a montré dans un mémoire (2) postérieur que le sel qu'on obtient en sursaturant l'acide sulfurique anhydre par du gaz ammoniac, n'a pas parfaitement les mêmes propriétés que celui qui cristallise dans l'eau, d'après la méthode que nous venons d'indiquer. Le premier sel est pulvérulent et ne présente aucune trace de cristallisation sous le microscope, toutes ses parties sont des boules arrondies et de même grandeur. Sa dissolution dans l'eau résiste moins à la force décomposante des réactifs, de sorte que, par exemple, on obtient beaucoup plus de bitartrate ou de biurate ammonique en y versant de l'acide tartrique ou de l'acide urique, qu'on n'en obtient dans la dissolution du sel cristallisé. Le chlorure barytique donne dans les deux dissolutions un faible précipité de sulfate. Si l'on filtre les dissolutions et qu'on les conserve, la dissolution du sel cristallisé se maintiendra claire pendant des mois entiers, tandis que celle du sel pulvérulent se trouble et dépose continuellement du sulfate barytique, jusqu'à ce que finalement elle soit entièrement décomposée. Cette combinaison paraît donc être moins stable que la combinaison cristallisée, mais leur composition est, du reste, identiquement la même.

M. *Rose* propose d'appeler le sel cristallisé parasulfate d'ammone (parasulfate ammoniacal). Il a trouvé, en outre, que lorsqu'on évapore sur de l'acide sulfurique sa dissolution aqueuse, elle éprouve une décomposition partielle, produit d'abord le sel primitif en cristaux et ensuite une eau-mère avec une faible réaction acide, qui se dessèche sous forme d'une croûte cristalline confuse qui tombe en déliquescence à l'air. On peut enlever l'acide libre de l'eau-mère par du carbonate barytique, et l'on obtient le sel neutre en évaporant à siccité sur de l'acide sulfurique; mais il conserve sa propriété déliquescente. Cette combinaison se compose d

(1) Pogg. Ann., XLVII, 476.

(2) Ibid., XLIX, 183.

51,93 d'acide sulfurique, de 27,79 d'ammoniaque et de 7,28 d'eau; on peut l'envisager comme un sel double, formé de 1 atome de sulfate ammonique et de 1 atome de sulfate ammoniacal = $N^2 H^8 O SO^3 + N^2 H^6 SO^3$.

On voit clairement que les idées que j'ai émises dans le Rapport précédent, p. 371 (éd. s.), sur les propriétés de l'acide tartrique anhydre et de l'acide hydraté trouvent une application dans l'explication de la cause de la différence qui existe entre ce sel et le sulfate ammoniacal et le sulfate ammonique.

Carbonate ammoniacal. — M. *H. Rose* (1) a étudié avec beaucoup de détails les combinaisons de l'ammoniaque avec l'acide carbonique, et a découvert à cette occasion une foule de combinaisons inconnues. Il procéda à leur analyse de la manière suivante : il dissolvit le sel dans de l'alcool, et ajouta de l'acide chlorhydrique de manière à transformer le sel en chlorure ammonique. Il traita ensuite par du chlorure platinique dissous dans de l'alcool pour précipiter le sel double de platine et d'ammonium, et sépara par l'éther les dernières traces de ce sel que la solution pouvait retenir. Il lava le précipité avec un mélange d'alcool et d'éther, et le calcina avec précaution jusqu'à ce que le résidu fût du platine pur, d'où il pouvait calculer la quantité d'ammoniaque. Il détermina l'acide carbonique en dissolvant le sel dans l'eau, le traitant par du chlorure barytique, et ajoutant de l'ammoniaque bien caustique tant qu'elle produisit un précipité. La précipitation s'effectua dans des flacons bien bouchés et qu'on abandonnait à eux-mêmes pendant 12 heures, pour donner au carbonate barytique le temps de se déposer complétement, ce qui exige un temps assez considérable. De ce précipité bien lavé, on calcula la quantité d'acide carbonique; la perte était l'eau.

1. *Carbonate ammoniacal* (anhydre). Ce sel préparé et analysé produisit exactement les résultats déjà connus sur sa composition = $N^2 H^6 CO^2$. La densité de sa vapeur est d'après l'expérience 0,9048; quand on la calcule d'après 1 volume d'acide carbonique et 2 volumes d'ammoniaque combinés sans condensation, on obtient 0,9023.

Il sublime sans s'altérer. L'eau le transforme aussitôt en carbonate ammonique, une combinaison qui ne peut pas s'obtenir à l'état solide. L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action à froid; mais si l'on chauffe un seul point du sel, la décomposition se propage à partir de ce point, et l'on obtient du sel ammoniac et de l'acide carbonique. Le chlore sec n'agit que lentement à la température ordinaire et produit du sel ammoniac, de l'acide carbonique et du gaz nitrogène. Le gaz acide sulfureux sec et l'acide sulfurique anhydre produisent les sels ammoniacaux correspondants, avec dégagement d'acide carbonique.

(1) Pogg. Ann., XLVI, 353.

2. *Carbonate oxyde ammonique.* $N^2 H^8 O C O^2$. Ce sel ne peut pas s'obtenir à l'état solide ; mais il s'obtient très-facilement quand on fait bouillir du carbonate ammonique renfermant un excès d'acide carbonique : ce dernier en est chassé. Si au contraire on concentre la dissolution par l'évaporation spontanée, c'est l'ammoniaque qui s'échappe et l'on obtient du bicarbonate.

Le sel neutre qui sublime d'après M. *Hünefeld*, lorsqu'on fait bouillir du carbonate ammonique avec de l'alcool, n'est pas du carbonate ammonique neutre pur, et ne peut être séché dans le vide ni sur de l'hydrate potassique, ni sur du chlorure calcique, parce que le sel ammonique est plus volatil que l'alcool, et qu'il abandonne même de l'ammoniaque libre.

On peut obtenir le même sel à l'état sec, en chauffant le sel du commerce, le sesquicarbonate à une douce chaleur dans une cornue, surmontée d'un long tube de verre ; l'acide carbonique commence par s'échapper, et le sel en question se sublime plus tard et se dépose à l'état cristallin. A une température plus élevée le sesquicarbonate se sublime lui-même sans se décomposer sensiblement. On peut préparer ce même sel en distillant un mélange de sel ammoniac et de carbonate sodique sec, en observant les mêmes précautions. Son analyse conduisit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. . .	50,09	2	50,52
Ammoniaque.	39,27	2	39,20
Eau.	10,64	1	10,28

qui conduisent à la formule $N^2 H^6 \grave{C}O^2 + N^2 H^8 O CO^2$, c'est-à-dire 1 atome de carbonate ammoniacal avec 1 atome de carbonate ammonique. Il sublime sans s'altérer beaucoup, mais perd un peu d'ammoniaque à chaque operation.

3. *Sesquicarbonate ammonique.* C'est la combinaison qu'on rencontre dans le commerce. L'analyse conduisit à la composition généralement admise $= 2 N^2 H^8 O + 3 CO^2$. On peut l'envisager comme un sel double, formé de 1 atome de bicarbonate ammonique et de 1 atome de carbonate neutre, $= N^2 H^8 O CO^2 + N^2 H^8 O 2 CO^2$. L'exactitude de cette formule se vérifie en traitant le sel successivement par de petites quantités d'eau qui dissolvent le sel neutre, et laissent la plus grande partie du bicarbonate non dissous.

4. Quand on expose ce sel dans une cornue pendant long-temps à une douce chaleur, il produit, comme nous l'avons vu plus haut, de l'acide carbonique, le sublimé volatil des deux carbonates neutres, et dans la voûte de la cornue un sublimé moins volatil ; quand ce dernier a fini de s'accroître, il reste dans la cornue un liquide clair qui cristallise par le

refroidissement en grandes tables hexagonales, qui s'accroissent pendant long-temps. Il faut couper la cornue pour séparer ce liquide du sublimé.

Le liquide qui sert d'eau-mère à ces cristaux est une solution concentrée de carbonate ammonique neutre. Les cristaux se composent de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. . .	45,35	3	45,55
Ammoniaque..	23,69	4	23,56
Eau.	30,96	5	30,89

correspondant à la formule $N^2 H^8 O CO^2 + N^2 H^8 O, 2 CO^2 + 3 H^2 O$. Ce sel s'effleurit à l'air, mais il conserve son eau quand on le garde dans des vases fermés.

On doit pouvoir se procurer ce sel, sans tant de détours, en dissolvant à chaud et dans un flacon plein et fermé du sesquicarbonate dans une dissolution concentrée de carbonate ammonique qu'on prépare facilement en saturant complétement le sesquicarbonate par de l'ammoniaque caustique, et laissant ensuite le tout refroidir lentement.

5. Le sublimé qui se dépose dans la voûte de la cornue est une autre combinaison qui exige nécessairement qu'on arrête l'opération dès que le liquide dans la cornue devient limpide. Sans cette précaution on ne l'obtient pas pure, parce que le résidu dans la cornue commence à abandonner de l'eau et du sel neutre. Elle forme une croûte cristalline tout à fait analogue au sesquicarbonate. On en obtient une quantité égale à la moitié du poids du sesquicarbonate employé ; mais sans de grandes précautions il est difficile de l'obtenir d'une composition uniforme, à la partie supérieure et inférieure de la croûte. Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. . .	52,92	5	51,38
Ammoniaque..	31,13	8	31,85
Eau.	15,95	4	16,77

ce qui correspond à $N^2 H^8 O\ 2 CO^2 + 3 N^2 H^8 O CO^2$, ou bien 1 atome de bicarbonate et 3 atomes de sel neutre.

6. En soumettant le sel précédent à une distillation analogue à celle du sesquicarbonate et en interrompant l'opération quand le liquide dans la cornue devient limpide, il se dégage de l'acide carbonique, il se dépose un sublimé $N^2 H^6 CO^2 + N^2 H^8 O CO^2$ dans la partie du col de la cornue la plus éloignée de la panse, et dans la partie la plus rapprochée il se dépose un autre sublimé très-abondant; le liquide dans la panse se prend en masse solide et cristalline par le refroidissement.

Le sel le moins volatil est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. .	48,56	5	49,32
Ammoniaque. . . .	30,53	8	30,61
Eau.	20,91	5	20,07

ce qui correspond à la formule $N^2H^8O\,2\,CO^2 + 3\,N^2H^8O\,CO^2 + H^2O$: il n'est autre chose que le sel précédent, plus 1 atome d'eau de cristallisation.

7. Le sel qui se dépose dans la liqueur renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. .	38,31	5	38,50
Ammoniaque. . . .	22,70	8	23,90
Eau.	38,99	12	37,60

$= N^2H^8O\,2\,CO^2 + 3\,N^2H^8O\,CO^2 + 8\,H^2O$. C'est encore le même sel, mais avec 8 atomes d'eau de cristallisation.

8. *Bicarbonate ammonique.* Ce sel se présente avec trois proportions d'eau différentes.

a. Avec 2 atomes d'eau de cristallisation. On obtient cette combinaison en sublimant le sel précédent à 1 atome d'eau de cristallisation. Le sel neutre se volatilise et cristallise dans le col de la cornue, tandis que le bicarbonate se sublime seulement dans la partie supérieure de la panse. Il renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. .	50,67	2	50,05
Ammoniaque. . . .	18,12	2	19,41
Eau.	31,21	3	30,54

$= N^2H^8O\,2\,CO^2 + 2\,H^2O$.

b. Avec 1 atome 1/2 d'eau de cristallisation. On produit ce sel en introduisant du sesquicarbonate dans un flacon renfermant une quantité d'eau bouillante plus considérable qu'il ne faut pour le dissoudre, et bouchant rapidement le flacon pour empêcher le dégagement d'acide carbonique. Le sel en question cristallise par le refroidissement, d'autant plus lentement qu'on a pris plus d'eau, mais en cristaux d'autant plus grands et mieux déterminés : ce sont des prismes carrés, tronqués sur les arêtes, et terminés par un pointement à deux faces, au sommet duquel se trouvent de petites facettes hexagones. Il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. .	52,82	4	52,75
Ammoniaque. . . .	20,31	4	20,43
Eau.	26,87	5	26,82

$= 2\,N^2H^8O\,2\,CO^2 + 3\,H^2O$.

c. Avec 1 atome d'eau de cristallisation. Ceci est la forme sous la-

quelle il se présente ordinairement. M. *Rose* l'a obtenu en cristaux parfaitement isomorphes avec le bicarbonate potassique.

9. En soumettant le bicarbonate à 3 atomes d'eau à la distillation, il se dégage un peu d'acide carbonique, et il sublime un sel qui se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. .	47,70	7	46,71
Ammoniaque. . . .	19,41	8	20,71
Eau.	32,89	12	32,58

Sa formule est $N^2 H^8 O CO^2 + 3 N^2 H^8 O 2 CO^2 + 8 H^2 O$.

10. Si l'on dissout le sesquicarbonate ou le bicarbonate dans l'eau, et qu'on l'évapore sur de l'acide sulfurique, sous la cloche de la pompe pneumatique, avec une pression telle qu'il ne se produise pas d'effervescence, il se dépose de petits cristaux que l'on doit retirer avant que la solution se soit complétement évaporée. Dans cette opération, le carbonate ammonique s'échappe le premier ; son ammoniaque est absorbé par l'acide sulfurique, et l'acide carbonique produit une atmosphère de gaz que la solution saline absorbe, pour former une combinaison plus riche en acide carbonique que le bicarbonate. Il renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Acide carbonique. .	55,83	18	55,65
Ammoniaque. . . .	19,12	16	19,19
Eau.	25,05	20	25,16

Sa formule est $N^2 H^8O 2 CO^2 + 7 N^2 H^8O 2 CO^2 + 12 H^2O$. L'acide carbonique en excès est retenu avec si peu d'affinité, qu'il s'échappe à l'air et même dans des vases fermés. Il paraîtrait donc qu'il existe un quadricarbonate, et il est dommage qu'on n'ait pas essayé d'évaporer une dissolution concentrée de ce sel sur de l'acide sulfurique, dans un appareil qu'on maintiendrait toujours plein d'acide carbonique, pour remplacer à mesure celui que le liquide absorbe : il est probable qu'alors toute la masse saline aurait été transformée en quadricarbonate.

Dans l'extrait que je viens de donner du travail de M. *Rose*, je n'ai pas toujours adopté les compositions qu'il attribue à ces combinaisons, surtout celles 9 et 10, diffèrent considérablement de celles que je leur ai données ici. J'ai tâché de leur donner la forme la plus simple, pour faciliter un coup d'œil général sur leur ensemble.

Sulfhydrate calcique. — M. *Bœttger* (1) a indiqué un emploi qu'on peut faire du sulfhydrate calcique, ou plutôt du sulfure calcique seul, pour enlever les cheveux et la barbe de dessus la peau. Il consiste à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une bouillie liquide de chaux éteinte et d'eau, jusqu'à ce que cette bouillie ait pris une couleur

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 80.

gris-bleu uniforme, à laquelle on reconnaît que la transformation en sulfure calcique est achevée, et que le fer que la chaux contient est aussi sulfuré. On la conserve dans des flacons bien bouchés. Pour s'en servir, on recouvre l'endroit qu'il s'agit de dépouiller de cheveux ou de barbe d'une couche de cette bouillie, d'environ une ligne d'épaisseur, qu'on laisse sur la peau pendant 2 minutes; après cela, on peut enlever le tout avec un plioir en ivoire. Après cette opération, on se trouve rasé d'une manière beaucoup plus complète qu'un rasoir ne peut le faire. Cette substance est d'un prix si minime, qu'on devrait aussi l'employer pour enlever le poil des peaux à tanner. Les Turcs emploient au bain, et dans un but analogue, le sulfarséniate calcique en bouillie. J'ai essayé et confirmé sur moi-même l'exactitude des données de M. *Bœttger;* mais mon épiderme fut sensiblement aminci, de sorte que çà et là il s'y trouvait de petites écorchures.

Carbonate calcique. — M. *Petzholdt* (1) a fait quelques expériences dans le but de prouver que le carbonate calcique n'est pas décomposé par l'acide silicique lorsqu'on le fait rougir dans des vases clos et que la chaux vive se carbonate à la température rouge sous l'influence d'un courant d'acide carbonique (Rapport précédent, 1839, p. 708, éd. s.).

Sels métalliques, chlorure zincico-ammonique. — M. *Golfier-Besseyze* (2) a observé que lorsqu'on dissout dans de l'eau des poids atomiques égaux de chlorure zincique et de chlorure ammonique et qu'on évapore la dissolution, il se dépose un sel double cristallisant avec facilité en prismes à six pans. Ce sel est connu depuis long-temps; mais ce qui n'était pas connu, c'est l'emploi de ce sel en dissolution concentrée et à l'aide de la chaleur pour décaper la surface de métaux qu'on veut recouvrir d'étain ou de plomb. Pour des buts chimiques on peut se servir de vaisseaux de cuivre recouverts de plomb par cette méthode, ou bien de vases d'étain pour évaporer par l'ébullition des liquides renfermant de l'acide sulfurique, sans risquer d'attaquer le vase. On peut plomber de cette manière des manteaux de cheminées dans des laboratoires, où les manteaux en tôle s'oxydent et où l'oxyde qui se détache occasionne souvent des désagréments. Cette opération peut non-seulement s'effectuer sur des manteaux neufs, mais aussi sur ceux qui sont fortement recouverts de rouille. On fit l'essai de plomber un semblable manteau très-rouillé, on réussit parfaitement; il est resté inattaquable à partir de ce moment.

Cyanure zincique. — Le cyanure zincique employé avec grand avantage comme remède se préparait de plusieurs manières différentes; on

(1) Journ. für pr. Chemie, xvii, 464.
(2) Ann. de ch. et de ph., lxxi, 344.

ı même préparé par double décomposition au moyen du cyanure ·rroso-potassique, ce qui, d'après les expériences de M. *Mosander* Rapport 1834, p. 159, éd. s.), produit un sel triple de potassium, e fer et de zinc, et qui ne possède pas les propriétés médicinales u cyanure zincique. M. *Bette* (1) propose la méthode suivante comme tant plus avantageuse et plus sûre. On distille dans une cornue un mélange de 8 1/2 onces de cyanure ferroso-potassique pulvérisé avec 8 1/2 nces d'acide sulfurique étendu de 16 onces d'eau. On recueille le roduit de cette distillation dans un récipient avec 12 onces d'une ammoniaque, sur 100, renfermant 9 1/2 d'ammoniaque caustique, et tendue de 16 onces d'eau. On pousse la distillation à l'aide d'une ouce chaleur jusqu'à siccité. On verse alors goutte à goutte le cyanure mmonique ainsi préparé dans une dissolution de 9 onces de sulfate incique cristallisé, qui ne doit pas contenir de fer, dans 24 onces d'eau, n agitant continuellement. On filtre, on lave et on sèche le précipité ui doit alors peser 3 onces 1/2.

M. *Samselius* (2) a fait quelques expériences sur la préparation des els doubles de cyanure zincique avec des alcalis et des terres alcalines. l a trouvé qu'outre la méthode ordinaire qui consiste à dissoudre du yanure zincique dans le cyanure alcalin, on pouvait aussi se les prourer en ajoutant du carbonate zincique ou tout autre sel zincique à un yanure alcalin, tant que le cyanure zincique se redissout, et faisant vaporer. On obtient ainsi le sel double cristallisé, au moins d'après ce qu'on peut juger de ce qui arrive avec le cyanure potassique. L'ammoniaque caustique dissout le cyanure zincique et dépose le sel double u bout de quelques instants. On n'obtient pas le sel double barytique en traitant une dissolution de cyanure potassique par de l'acétate barytique. Il se dégage une forte odeur d'acide cyanhydrique et il se précipite une poudre blanche peu soluble qui renferme de la baryte.

Combinaisons de cyanures et d'oxydes. — On obtient une combinaison plombique correspondante en traitant du cyanure zincicopotassique par de l'acétate plombique; elle est blanche et pulvérulente. L'acide acétique en extrait l'oxyde plombique en laissant un résidu de cyanure zincique. Cette combinaison ne fut pas analysée, mais on la considère comme formée de $Zn\,CY^2 + Pb\,O$. Cette espèce de combinaison, formée d'un cyanure et d'un oxyde d'un autre métal, est toute nouvelle et digne d'attention si elle se confirme. On ne réussit pas à obtenir le cyanure zincico-magnésique. Le cyanogène se décompose pendant l'évaporation et laisse une matière brune dans le résidu.

Chlorure ferrique. — M. *Mohr* (3) a montré qu'on pouvait prépa-

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 214.
(2) De cyanetis quibusdam duplicibus zinci experimenta chemica. Upsala, 1839.
(3) Ann. der Pharm., XXIX, 178.

rer du chlorure ferrique à peu de frais, en dissolvant par digestion de l'hématite dans de l'acide chlorhydrique du commerce, et en portant à l'ébullition à la fin de l'opération. On laisse la liqueur se clarifier, on l'évapore jusqu'à consistance d'un sirop liquide et on l'expose bien couvert dans un endroit froid, tel qu'une cave, où il commence à cristalliser après quelques jours et continue pendant plusieurs semaines. On peut préparer ainsi plusieurs kilogrammes de chlorure ferrique cristallisé. On décante l'eau-mère et on conserve les cristaux. D'après l'analyse ils renferment :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Fer.	20,586	2	20,224
Chlore.	39,234	6	39,508
Eau.	40,180	12	40,268

$= Fe^2 Cl^6 + 12 H^2 O$. M. *Fritzsche* (1) a obtenu les mêmes résultats par l'analyse, et trouva que si l'on laissait ce sel sous une cloche avec de l'acide sulfurique, les cristaux se réduisaient de nouveau en un liquide épais qui donne naissance à de nouveaux cristaux. On obtient aussi ces mêmes cristaux en fondant et évaporant ce sel, de manière à ce qu'une goutte se fige par le refroidissement. Si maintenant avant de laisser refroidir on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on obtient le même genre de cristaux qui tombent en déliquescence à l'air. Ils renferment 21,9 p. 100 = 5 atomes d'eau.

Si l'on mélange une solution de chlorure ferrique avec du chlorure potassique ou du chlorure ammonique de sorte que le chlorure ferrique soit en excès, on obtient par l'évaporation sur de l'acide sulfurique des cristaux rouge pyrope hémiprismatiques des deux cristaux isomorphes qui sont de véritables sels doubles, $2 K Cl^2 + Fe^2 Cl^6 + 2 H^2 O$ et $2 N^2 H^8 Cl^2 + Fe^2 Cl^6 + 2 H^2 O$, et que l'eau décompose, de sorte qu'ils n'existent pas à l'état liquide sans un certain excès de chlorure ferrique.

M. *Kerner* (2) a examiné la modification qu'éprouve une dissolution éthérée ou alcoolique de chlorure ferrique lorsqu'on l'expose à la lumière solaire. La dissolution éthérée dépose du chlorure ferreux qui se sépare sous forme de gouttelettes qui cristallisent ensuite, et la liqueur qui est colorée finit par ne plus renfermer de fer dissous. Le chlore de son côté réagit sur l'éther qui produit par l'évaporation une résine brune soluble dans l'éther, mais insoluble dans l'alcool, l'essence de térébenthine et l'eau. La dissolution alcoolique ne produit aucun dépôt, mais se colore en bleu clair. Les produits de cette décomposition n'ont pas été examinés.

(1) Pharm. centr., Blatt., 1839, 682.
(2) Ann. der Pharm., XXIX, 68.

Arsénite ferrique. — M. *Guibourt* (1) a examiné quelques réactions de l'acide arsénieux sur l'oxyde ferrique pour découvrir la manière dont on pourrait le mieux se servir de l'hydrate ferrique comme antidote contre l'acide arsénieux.

L'arsénite ferrique neutre préparé par voie de double décomposition renferme $2 Fe^2 O^3 + 3 As^2 O^3 + 7 H^2 O$. Mais la combinaison d'oxyde ferrique et d'acide arsénieux qu'on obtient en faisant digérer de l'hydrate ferrique encore humide avec un excès d'acide arsénieux dissous dans l'eau, se compose de

Oxyde ferrique.	65,0
Acide arsénieux.	14,5
Eau.	20,5

Cette composition ne correspond pas précisément à un nombre atomique exact, mais on voit facilement qu'en prolongeant l'action de l'acide arsénieux il se formerait la combinaison en $4 Fe^2 O^3, As^2 O^3 + 12 H O$, car elle renferme déjà 5 atomes d'oxyde ferrique pour 1 atome d'acide arsénieux. Ce sel n'est pas vénéneux ; c'est celui qui se forme dans les fluides de l'estomac. Il renferme presque 5 fois 1/2 plus d'oxyde ferrique en poids que d'acide arsénieux ; et pour le produire avec certitude et dans le moins de temps possible, il faut au moins administrer 4 fois plus d'oxyde ferrique qu'il n'est nécessaire pour saturer complétement l'acide arsénieux.

M. *Guibourt* a fait des essais très-importants sur la forme sous laquelle il faut administrer l'oxyde ferrique pour qu'il agisse le mieux. Quand il a été calciné, il est sans action dans l'intérieur du corps ; car c'est à peine si en dehors il agit à la température de l'eau bouillante. Il doit être hydraté, mais il ne doit pas renfermer d'oxyde ferreux ; car, dans ce dernier cas, l'acide arsénieux se combine de préférence avec l'oxyde ferreux, et produit une combinaison qui est, à la vérité, peu soluble, mais cependant qui n'est pas entièrement insoluble : de sorte qu'elle est vénéneuse, et que de l'oxyde ferrique mêlé d'oxyde ferreux ne pourrait pas sauver la vie à un animal empoisonné avec de l'acide arsénieux. Cette combinaison détruit l'action que l'oxyde ferrique pur pourrait exercer plus tard.

L'hydrate ferrique doit donc se trouver toujours prêt à la pharmacie ; sans cela la personne empoisonnée aurait le temps de mourir ou de ne plus pouvoir être secourue avant que l'antidote fût préparé. On fait passer un courant de chlore, jusqu'à refus complet, dans une solution de sulfate ferreux pur dans l'eau, de sorte qu'il n'y ait plus de traces d'oxyde ferreux. Il est presque impossible d'atteindre ce but aussi parfaitement en

(1) Journ. de chim. méd., IIe sér., V, 305.

se servant d'acide nitrique. S'il faut l'avoir sur-le-champ, on ajoute alors un peu d'acide sulfurique et du chlorate potassique, dans le rapport de 1 partie sur 10 de sulfate ferreux, et on chauffe, en ayant soin de ne pas précipiter l'oxyde avant qu'il se dégage une odeur d'acide chloreux bien prononcée. Cet expédient est plus coûteux, mais doit être employé quand on n'a pas le loisir d'opérer l'oxydation par du chlore gazeux. On précipite à froid, avec du bicarbonate potassique (1) pur, et on lave à l'eau froide, car l'eau bouillante diminue son affinité pour se combiner à l'acide arsénieux. Après avoir été lavé, l'oxyde ferrique est tellement volumineux, qu'il présente un magma renfermant 5 1/2 p. 100 d'oxyde ferrique anhydre. On le conserve dans cet état dans des flacons bien bouchés, et, au besoin, on en détermine la quantité voulue par le poids ou le volume. Il ne doit pas sécher, car alors il perd à peu près tout son effet. Chaque pharmacien doit en conserver 6 à 10 litres, et avoir soin qu'il ne gèle pas en hiver, pour être prêt à pouvoir en fournir à chaque moment. Son effet est d'autant plus sûr qu'on le prend plus rapidement après l'empoisonnement : il ne faut donc pas que la personne empoisonnée ait besoin d'attendre qu'on le prépare. J'envisage ces essais comme étant d'une si haute importance, que j'ai trouvé nécessaire de les rapporter ici, quoiqu'ils soient plutôt du ressort de la pharmacie que de la chimie proprement dite.

Acétate ferrique. — M. *Jaussen* (2) a cherché une méthode pour se procurer un hydrate ferrique parfaitement pur, pour la préparation de la *tinctura ferri acetici etherea* des pharmaciens. L'oxyde ferrique partage, avec l'alumine, la propriété de ne pas se précipiter par des alcalis caustiques ou carbonatés, sans entraîner à l'état solide une partie du réactif ajouté en excès, ce qui détermine une altération dans la constitution du sel. Cet inconvénient ne se présente pas quand on fait usage de bicarbonates, surtout quand on n'en emploie pas plus qu'il n'en faut pour décomposer exactement le sel ferrique.

Pour se procurer de l'hydrate ferrique privé d'alcali, il propose de saturer d'abord la dissolution de chlorure ferreux par un courant de chlore, de précipiter ensuite la liqueur, dans un vase assez grand, par du bicarbonate potassique privé de silice, qu'on ajoute tout à la fois et en remuant. On recueille l'oxyde sur une toile; on l'exprime, après

(1) J'ai introduit quelques modifications dans ces prescriptions, au moyen desquelles je crois mieux atteindre le but. L'emploi du bicarbonate potassique repose sur la circonstance, dont nous parlerons plus loin, que le carbonate précipite un hydrate ferrique qui renferme de l'alcali; de sorte qu'il se formerait de l'arsenite de potasse, qui, quoique moins vénéneux que l'acide arsénieux, l'est néanmoins suffisamment pour entraîner la mort et qu'une impureté provenant d'alcali est d'un plus grand inconvénient que l'oxyde ferreux.

(2) Ann. der Pharm., XXIX, 193.

l'avoir laissé égoutter ; on le délaye dans l'eau et on le lave à froid. On le dissout ensuite dans une quantité d'acide acétique insuffisante pour le dissoudre entièrement. Le sel qu'on obtient ainsi dans la dissolution est de l'acétate sexferrique $= Fe^2 O^3 \bar{A}^3 + 3 Fe^2 O^3$, d'après les expériences de M. *Jaussen*. Si l'on ajoute une très-petite quantité d'acétate potassique à la dissolution de ce sel, il se réduit en une gelée au bout de quelques heures : c'est ce qui arrive avec l'acétate ferrique préparé au moyen du carbonate neutre. La cause en est qu'il se forme de l'acétate potassique quand on dissout cet hydrate ferrique dans l'acide acétique.

TARTRATE FERRICO POTASSIQUE. — MM. *Soubeiran* et *Capitaine* (1) ont examiné les propriétés du tartrate ferrico-potassique. On prépare ce sel en saturant de la crème de tartre à une température qui ne doit pas dépasser 50°, par de l'hydrate ferrique encore humide; on filtre, on évapore à une douce chaleur, et l'on pousse à siccité, sous une cloche, avec de l'acide sulfurique. Il se dépose des écailles brun-noir éclatantes, qui sont rouge-rubis par réfraction. Quand on élève la température de ce sel à + 150°, il perd de l'eau et de l'acide carbonique et devient noir. Le fait-on bouillir dans un excès de bitartrate, il se précipite du tartrate ferreux, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique. Le sel ferrique est composé de $K O \bar{T} + Fe^2 O^3 \bar{T}$, il possède donc la composition du sel antimonique correspondant.

CHLORURE STANNEUX AVEC ACIDE CHLORHYDRIQUE ET ACIDE SULFUREUX. — M. *Hering* (2) a examiné le produit de la décomposition qui a lieu lorsqu'on traite du chlorure stanneux par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. C'est une méthode qu'on emploie quelquefois pour découvrir la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique (Rapport 1836, p. 72, éd. s.). Après quelques instants, la liqueur se trouble, devient jaune et dépose une poudre jaune sur les parois du vase. Cette opération réussit mieux quand on l'aide d'un peu de chaleur. Le dépôt est du sulfure stannique $Sn S^2$, qui se forme en vertu de la réaction suivante : 2 atomes de $Sn Cl^2$ et 2 atomes $S O^2$ produisent 1 atome de sulfure stannique et 1 atome de chlorure stannique, pendant que les 4 atomes d'oxygène de l'acide sulfureux se combinent avec 4 atomes doubles d'hydrogène de l'acide chlorhydrique, et mettent en liberté 4 atomes doubles de chlore, qui, à leur tour, se combinent avec 4 atomes de chlorure stanneux, pour former du chlorure stannique. Ainsi, 6 atomes de chlorure stanneux et 2 atomes d'acide sulfureux donnent naissance à 1 atome de sulfure stannique et 5 atomes de chlorure stannique.

CHLORURE STANNEUX ANHYDRE. — M. *Capitaine* (3) a décrit les pro-

(1) Journ. de Pharm., xxv, 738.
(2) Ann. der Pharm., xxix, 93.
(3) Journ. de Pharm., xxv, 552.

priétés du chlorure stanneux anhydre, et a fait connaître une méthode de le préparer un peu différente de celle que nous connaissions. On fond dans un creuset le sel hydraté et cristallisé, qui se boursoufle et fume en dégageant de l'acide chlorhydrique et de l'eau. Quand il fond tranquillement, on le coule hors du creuset, on l'introduit dans une cornue en verre, munie de son récipient, et on le distille à la température rouge : il s'échappe un peu de chlorure stannique, qui laisse une quantité correspondante de chlorure stanneux basique non sublimé. Les dernières portions qui passent à la distillation renferment, en général, du fer, et ont une teinte jaunâtre. Après le refroidissement, il est blanc et possède une cassure cristalline. Il se dissout tant dans l'alcool absolu que dans l'eau.

CARBONATE PLOMBIQUE. — M. *Mulder* (1) a montré que le carbonate plombique artificiel livré au commerce, et qu'on envisage comme du carbonate plombique neutre, n'est point cette combinaison, mais bien un composé de carbonate plombique et d'hydrate plombique. M. *Stratingh* a découvert une nouvelle méthode pour préparer le blanc de plomb, sans cependant l'avoir publiée. Le produit qu'elle fournit présente le grand avantage d'être plus blanc que le blanc de céruse ordinaire, et de ne pas changer de couleur à l'air comme ce dernier. Cette découverte engagea M. *Mulder* à examiner tant ce nouveau produit que les différentes espèces de céruses plus pures qu'on rencontre dans le commerce. Il trouva qu'abstraction faite de matières étrangères accidentelles, elles présentent une véritable combinaison chimique de 1 atome d'hydrate plombique avec 2 atomes de carbonate plombique.

	Trouvé.			
	1	2	Atomes.	Calculé.
Acide carbonique. .	11,67	11,66	2	11,41
Oxyde plombique. .	86,24	86,56	3	86,26
Eau.	2,43	2,46	1	2,33
	100,34	100,48		

Cette composition correspond à la formule $PbO\,H^2O + 2\,PbO\,CO^2$.

L'analyse du carbonate de M. *Stratingh* donna :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Acide carbonique. .	12,22	3	12,72
Oxyde plombeux. . .	85,74	4	85,56
Eau.	1,75	1	1,72
Acide acétique. . .	0,12		
	99,83		

ce qui correspond à la formule $Pb\,O\,H^2O + 3\,Pb\,O\,C\,O^2$.

(1) Bull. des sc. phys. et nat. en Néerlande, I, 302.

La portion soumise à l'analyse renfermait 0,55 d'eau hygroscopique, qu'on a retranchée.

Il est donc évident que la nouvelle méthode consiste à produire la combinaison $Pb\,O\,H^2\,O + 5\,Pb\,O\,CO^2$. Ces différentes espèces de céruses, exposées à l'état humide à l'action du gaz acide carbonique, en absorbent et augmentent de poids, mais elles ne se transforment pas entièrement en carbonate neutre, ou bien elles ne perdent pas toute l'eau combinée chimiquement.

M. *Mulder* prétend que le changement de couleur qu'elles éprouvent par l'air tient à l'hydrate qu'elles renferment et que l'hydrogène sulfuré attaque plus facilement que le carbonate, de sorte que l'avantage de la nouvelle méthode est de fournir un carbonate qui renferme moins d'hydrate. Je rappelle à cette occasion la découverte antérieure de la combinaison $Pb\,O\,H^2\,O + Pb\,O\,CO^2$ de MM. de *Bousdorff* et *Yorke* (Rapport 1835, p. 136-37; et 1836, p. 146 : éd. s.).

Les impuretés que renferme le blanc de céruse, non intentionnellement, se composent dans celui de M. *Stratingh* d'un peu d'acétate plombique; dans le blanc de Hollande ordinaire, de traces de chlorure calcique, de sulfate plombique, de sulfure plombique et de plomb métallique; et dans le blanc de krenèse, d'une petite addition d'une couleur bleue qui paraissait être de l'indigo.

M. *Beusson* (1) a fait connaître une nouvelle méthode pour préparer le blanc de plomb qui est généralement adoptée aux environs de Birmingham. On humecte de l'oxyde plombique avec environ 1/300 de son poids d'acide acétique, et une quantité d'eau telle que la masse soit humide, puis on y fait passer un courant d'acide carbonique produit par la combustion du coak. L'acide acétique forme un sel basique que l'acide carbonique décompose aussitôt, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de l'acétate neutre et du carbonate neutre qu'il ne s'agit que de laver. L'oxyde plombique sous forme de massicot est beaucoup moins propre à cet usage que la litharge; l'opération chemine plus lentement.

Il paraît évident qu'une dissolution d'acétate plombique aurait le même effet que l'acide acétique, de sorte qu'on pourrait utiliser dans ce but la première eau de lavage.

Sous-acétate plombique. — M. *Wœhler* (2) a indiqué un moyen de produire le premier sous-acétate plombique. On chauffe jusqu'à la fusion de l'acétate plombique effleuri, ce qui a lieu à + 280°; le sel entre en ébullition à une température supérieure de quelques degrés, et si l'on opère dans un appareil distillatoire, il se condense de l'acétone, tandis qu'il se dégage de l'acide carbonique: 1/3 de l'acide acétique se

(1) Athenæum, sept. 1839, p. 676.
(2) Ann. der Pharm., XXIX, 63.

décompose en 1 atome d'acide carbonique et 1 atome d'acétone ($= CO^2 + C^3 H^6 O$). On maintient la température à cette élévation jusqu'à ce que ces produits cessent de se dégager, alors on a un résidu solide, blanc et poreux de $5 Pb O \bar{A}^2$. On le dissout dans l'eau bouillante, on le filtre, on l'évapore et on obtient ce sel basique en cristaux feuilletés groupés autour d'un centre commun et qui possède l'éclat de la nacre de perle. En faisant cette dissolution, il reste en général un résidu insoluble de carbonate plombique dont on conçoit facilement la formation pendant la fusion.

Sous-nitrate bismuthique arsénifère. — Il n'est pas rare que le bismuth du commerce renferme de l'arsenic. M. *Reinsch* a montré qu'en conséquence de cela le *magisterium bismuthi* des pharmaciens devait renfermer de l'arsenic, ce qui est important à éviter. M. *Wittstein* (1) a vérifié ce fait et a montré la nécessité d'essayer cette préparation en chalumeau pour découvrir si elle renferme de l'arsenic ou non. Dans le cas de l'affirmative, on ne doit pas se servir de ce métal et la préparation doit être rejetée. M. *Wittstein* trouva qu'on pouvait cependant la rendre propre à être employée, en la faisant bouillir avec de la potasse caustique qui enlève l'acide arsénieux et l'acide nitrique; il reste l'oxyde pur qu'on lave bien, qu'on redissout dans l'acide nitrique et qu'on précipite par l'eau. Le carbonate alcalin bouillant n'enlève pas l'acide arsénieux.

Chlorure double de soufre et de mercure. — M. *Capitaine* (2) a découvert une combinaison cristallisée entre le chlorure mercureux et un chlorure de soufre. On mélange intimement 194 parties de chlorure mercurique avec 6 parties de soufre, et on chauffe le mélange dans une capsule de porcelaine en la recouvrant d'un entonnoir renversé. Au bout de quelque temps la masse se recouvre d'une efflorescence de cristaux qu'on enlève après les avoir laissé refroidir. On recommence à chauffer pour en produire de nouveaux et ainsi de suite.

On obtient la même combinaison en mélangeant assez de chlorure mercureux avec du chlorure de soufre, $S Cl^2$, pour produire une pâte qu'on introduit dans un vase fermé. Après 24 heures de repos, la combinaison s'est effectuée; on chasse l'excès de chlorure sulfurique en élevant la température, la masse fond et possède une couleur rouge : il ne reste plus qu'à la sublimer. Elle cristallise alors en prismes droits, terminés par un pointement rhomboïdal. Sa couleur est blanc jaunâtre. L'eau la décompose sur-le-champ, en dissolvant du chlorure mercurique et mettant le soufre en liberté. L'analyse conduisit à la composition suivante :

(1) Buchner's Rep. Z. R., XVI, 65.
(2) Journ. de Pharm., XXV, 566.

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Mercure.	69,00	2	69,90
Chlore.	24,67	4	24,55
Soufre.	5,65	1	5,55

$= Hg^2 Cl^2 + S Cl^2$.

Chlorure double d'étain et de mercure. — M. *Capitaine* (1) a aussi préparé une combinaison entre le chlorure mercureux et le chlorure stanneux. On se la procure en faisant un amalgame de 3 parties d'étain et 1 partie de mercure qu'on broie en poudre fine après le refroidissement, qu'on mêle intimement avec 24 parties de chlorure mercureux, et qu'on soumet à la distillation dans une cornue qui ne doit pas être remplie au delà de 1/4. On pousse la température jusqu'à + 250° où la combinaison s'effectue avec boursouflement. Ce boursouflement cependant ne dure pas, on casse la cornue, on retire la masse poreuse et grisâtre dont on sépare les gouttelettes de mercure métallique, on la réduit en poudre et on la sublime dans un petit fond plat à une température d'environ + 500°. Il s'échappe un peu de chlorure stannique en fumée, les chlorures doubles se subliment et laissent un résidu de chlorure stanneux anhydre avec un peu de mercure métallique. On doit casser le fond du fond plat et introduire rapidement le sublimé dans un flacon sec qu'on bouche bien. Ces cristaux sont blancs, très-petits et groupés sous forme dendritique. Ils se décomposent à chaque nouvelle sublimation en chlorure stannique, mercure métallique et chlorure stanneux. L'eau les décompose en chlorure stannique et mercure métallique qui se dépose sous forme d'une poudre noirâtre foncée.

L'analyse conduisit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Mercure.	61,51	2	60,97
Étain.	17,58	1	17,91
Chlore.	21,09	4	21,31

$= Hg^2 Cl^2 + Sn Cl^2$.

Cyanure mercurique. — M. *Bette* (2) propose la préparation suivante du cyanure mercurique comme étant la moins dispendieuse : on introduit, par exemple, 4 1/2 onces d'oxyde mercurique dans de l'eau et on y fait passer le produit de la distillation de 6 onces de cyanure ferroso-potassique avec 6 onces d'acide sulfurique et 12 onces d'eau, en poussant presque à siccité. L'eau où l'on a recueilli les vapeurs cyanhydriques produit 5 onces de cyanure mercurique d'un blanc éclatant.

Cyanure mercurique basique. — On connaît deux cyanures mercuriques basiques dont l'un s'obtient en faisant bouillir le cyanure avec

(1) Journ. de Pharm., xxv, 555.
(2) Ann. der Pharm., xxxi, 216.

un excès d'oxyde mercurique et qui renferme, d'après l'analyse de M. *Kane*, 1 atome de cyanure et 3 atomes d'oxyde (Rapp. 1832, p. 160, éd. s.), et dont l'autre se forme à froid et jouit de la propriété de détoner par une élévation de température. M. *Johnston* (1) a décrit ce dernier comme une nouvelle combinaison. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le cyanure, et se compose d'après son analyse de $HgCy^2 + HgO$.

Sulfate mercurique. — M. *Mohr* (2) a examiné les propriétés du sulfate mercurique. Il supporte une chaleur rouge obscure sans se décomposer; il devient d'abord jaune, puis brun et reprend sa couleur blanche primitive par le refroidissement. Ce n'est qu'à la chaleur rouge cerise qu'il se décompose, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'oxygène, tandis qu'il sublime du sulfate mercureux et un peu de mercure métallique. Ce n'est que la partie du sel volatilisée qui se décompose ; le résidu est constamment le sel primitif inaltéré.

En faisant passer des vapeurs d'acide chlorhydrique à froid sur du sulfate mercurique, il n'y a pas de réaction sensible; mais en chauffant jusqu'à un certain point, il commence à réagir et continue son action à la faveur de la chaleur produite. Tout l'acide chlorhydrique est absorbé, et ce n'est que lorsque la décomposition est achevée que l'acide chlorhydrique passe inaltéré. Le résultat de cette opération est un mélange d'acide sulfurique concentré et de chlorure mercurique qu'on peut séparer avec un peu d'eau. En chauffant le mélange, le chlorure se sublime, puis vient de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, et il reste enfin un résidu de sulfate mercurique. On obtient les mêmes produits en traitant de la même manière un mélange de l'acide avec le chlorure mercurique. Le sel à base d'oxyde mercurique se décompose également complétement par voie humide par l'acide chlorhydrique ; la dissolution renferme ensuite de l'acide sulfurique libre et du chlorure mercurique. L'acide iodhydrique décompose le sel de la même manière par voie humide. Le gaz acide cyanhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique, mais il y a un peu de cyanogène détruit et la masse devient grise. La décomposition est tout aussi complète par voie humide, mais il se dépose un peu de sulfate mercureux par l'ébullition.

Sels doubles formés de nitrate mercurique et d'iodures. — M. *Preuss* (3) a fait voir que le nitrate mercurique se combine avec les iodures et donne naissance à un sel double. On dissout de l'iode jusqu'à refus complet dans une solution bouillante et un peu acide

(1) Phil. Mag., XIV, 492.
(2) Ann. der Pharm., XXXI, 180.
(3) Ann. der Pharm., XXIX, 326.

le nitrate mercurique, ou bien, au lieu d'iode, de l'iodure mercurique. Il se dépose par le refroidissement de beaux cristaux éclatants du sel double $2\,Hg\,J^2 + Hg^2\,O\,N^2\,O^5 + H^2\,O$. Il renfermerait par conséquent un nitrate basique.

Lorsqu'on dissout de l'iodure argentique dans du nitrate mercurique, il se dépose par le refroidissement des aiguilles fines en telle abondance, que la liqueur se prend en masse; elles se composent de $2\,Ag\,J^2 + Hg^2\,O\,N^2\,O^5 + H^2\,O$.

L'iodure potassique produit un sel qui cristallise en prismes aplatis ou en aiguilles fines qui renferment $2\,K\,J^2 + Hg^2\,O\,N^2\,O^5$. La combinaison qu'on obtient avec l'iodure plombique ne cristallise pas.

Iodure argentique. — La découverte faite par M. *Daguerre* de fixer dans la chambre obscure l'image fidèle des objets extérieurs avec la plus grande rigueur, repose sur l'action réductive que la lumière qui pénètre dans la chambre obscure exerce sur une couche très-fine d'iodure argentique dont on recouvre une feuille de cuivre plaquée avec de l'argent plaited excessivement bien poli. Pour avoir à la fois une couche très-fine et uniforme, on expose la feuille de cuivre plaquée aux vapeurs d'iode dans un appareil construit dans ce but; on s'arrête quand la surface a pris une couleur jaune citron. Quand la lumière a cessé d'agir, on fait ressortir l'image en tenant la feuille à 1 pouce au-dessus d'un bain de mercure chauffé légèrement. L'argent, mis en liberté par la décomposition de l'iodure, se transforme en un amalgame blanc et mat, dont on peut enlever tout l'iodure argentique non décomposé en plongeant la feuille dans une dissolution d'hyposulfite alcalin et en la lavant ensuite de la même manière dans l'eau pure; on la laisse sécher ensuite par l'évaporation spontanée. L'amalgame produit les jours dans le dessin et le métal poli les ombres. C'est pour cela que le dessin ne peut être vu distinctement que lorsqu'on tient la feuille de manière à ce que les parties polies ne renvoient pas la lumière dans l'œil. Pour que le dessin réussisse parfaitement, il est indispensable que la couche d'iode soit à la fois très-mince et d'une épaisseur très-uniforme. C'est en quoi réside toute la difficulté de l'opération.

M. *Ascherson* (1) a montré que cet enduit s'obtenait avec les propriétés requises et dans 1, au plus 2 minutes, en faisant usage au lieu d'iode solide d'une dissolution d'iode très-étendue; par exemple, 3 ou 4 gouttes de teinture d'iode saturée dans 1 once d'eau. On verse cette dissolution au fond d'un vase, et on tient la feuille d'argent parallèlement et à 1 ou 2 lignes au-dessus de la surface du liquide.

Nitrate argentique. — M. *Scaulan* (2) a montré que la lumière

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 510.
(2) Ibid., XLVI, 632.

ne noircit pas le nitrate argentique parfaitement pur. Il fondit le sel, le coula dans une forme, introduisit l'une des deux moitiés avec une pince dans un tube de verre qu'il fondit à la lampe, et l'exposa aux rayons directs du soleil. Il enveloppa l'autre moitié dans du papier où il la laissa 5 jours, puis il l'enferma dans un tube de verre et l'exposa à la lumière du soleil où elle devint noire après une 1/2 heure. Il paraît donc que la couleur noire est une conséquence du contact avec des substances organiques.

La partie physique qui précède a déjà mentionné les expériences de M. *Fechner* sur les propriétés que ce sel présente dans le courant électrique.

Chlorure antimonique. — M. *Capitaine* (1) a déterminé le point de fusion + 72° du chlorure antimonique, ainsi que son point d'ébullition + 230°. Il a montré (2) en outre que la couleur brune du chlorure antimonique obtenu par la distillation de 1 partie d'antimoine pulvérisé et de 3 parties de chlorure mercurique provient d'une combinaison arsénicale qui s'en sépare, et dont on peut le priver en le soumettant à une seconde sublimation la combinaison d'arsenic reste alors sous forme de sublimé dans la partie supérieure de la panse de la cornue. Nous reviendrons à cette combinaison quand nous en serons au chlorure d'arsenic. Cette méthode pourrait aussi être suivie pour se procurer de l'antimoine entièrement privé d'arsenic, problème si difficile à résoudre. Cela ne réussit cependant que dans le cas où l'antimoine est en petit excès avec le chlorure mercurique, car dans le cas contraire l'arsenic forme du chloride arsénieux qui distille avec le chlorure antimonique.

Tartrate antimonico-potassique. — M. *Knapp* (3) a examiné les propriétés du sel qui reste dans l'eau-mère après la cristallisation du tartrate antimonico-potassique. Il a l'aspect de la gomme, ne cristallise pas, et renferme d'après son analyse $K\,O\,\bar{T} + Sb^2\,O^3\,\bar{T}^3$, résultat qui est d'accord avec une supposition que M *Liebig* avait prononcée. Pour prouver l'exactitude de cette formule il ajoute que, lorsqu'on traite la dissolution aqueuse par de l'alcool, il se précipite en général une poudre blanche qui est du tartre émétique avec sa solubilité et sa forme de cristallisation ordinaire. L'alcool retient de l'acide tartrique à l'état de dissolution sans potasse et sans oxyde antimonique. Il ne détermina par l'analyse que la potasse, qui y entre pour 14,5 p. 100, et le carbone pour 14,1 p. 100, ce qui s'approche beaucoup du calcul d'après la formule citée.

(1) Journ. de Pharm., xxv, 523.
(2) Ibid., p. 565.
(3) Ann. der Pharm., xxxii, 76.

Cette recherche n'est rien moins que satisfaisante, car, en supposant
ı formule exacte, il faut aussi se rendre compte de sa formation.
I. *Knapp* avait préparé ce sel en abandonnant à la cristallisation du
ıitartrate potassique avec de l'oxyde antimonique pur, et obtint ce sel
ans l'eau-mère après que la cristallisation eut cessé. Or, pour lui
onner naissance, il faut que, pour chaque atome de ce sel, il se sépare
atome de potasse de l'acide tartrique; donc qu'il se forme du tartrate
eutre. Qu'est donc devenu ce sel neutre? M. *Knapp* ne répond pas à
ette question.

Pour confirmer en outre l'exactitude de sa formule, il fit bouillir
ı tartre émétique avec une solution d'acide tartrique; il obtint par le
efroidissement des cristaux de tartre émétique : mais en évaporant
dissolution jusqu'à consistance sirupeuse il obtint un sel cristallisé
'une forme différente du précédent, qui s'effleurit à l'air, fond par
ne élévation de température, perd de l'eau et se transforme en un
ernis pellucide. On analysa le sel fondu qui renferme $K\,O\,\bar{T} + Sb^2\,O^3$
$^3 + 2\,H^2\,O$; on ferait mieux de l'exprimer par $(K\,O\,\bar{T} + H^2\,O\,\bar{T}) +$
$b^2\,O^3\,\bar{T}^2 + H^2\,O\,\bar{T}$). Le sel cristallisé renferme 3 atomes d'eau en sus
ui sont chassés par la fusion. M. *Knapp* cherche la différence entre
sel qui cristallise et le précédent qui ne cristallise pas dans une
ombinaison accidentelle du sel non cristallisé.

En faisant bouillir 9 parties de tartre émétique avec 4 parties d'acide
rtrique, il se dépose un peu du premier par le refroidissement; et
uand on concentre la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et qu'on
refroidit subitement, elle se fige en une masse visqueuse, analogue
la térébenthine de Venise, qui présente plus tard de petits points
istallins et finit par se réduire en un magma de cristaux ténus et
anes. En reprenant par l'eau, les cristaux ne se dissolvent que fort
ntement; de sorte qu'on peut facilement les séparer par une filtration
les faire cristalliser de nouveau en les dissolvant dans l'eau bouil-
nte. On obtient de cette manière des cristaux feuilletés qui ne perdent
ur eau ni à l'air ni dans le vide. On analysa ces cristaux avec soin et on
s trouva composés de 1 atome d'oxyde antimonique, de 4 atomes
potasse, de 8 atomes d'acide tartrique et de 3 atomes d'eau, ce
ui représente la combinaison $(K\,O\,\bar{T} + Sb^2\,O^3\,\bar{T}) + 3\,(K\,O\,\bar{T} + H^2$
$\bar{T}$).

On peut se procurer ce sel encore d'une autre manière. On prend
ne dissolution dans l'eau du sel dont nous avons parlé, qui est composé
1 atome de potasse, 1 atome d'oxyde antimonique et 4 atomes d'acide
rtrique; on neutralise l'une des moitiés par du carbonate potassique,
sépare l'oxyde antimonique par le filtre et on l'ajoute à l'autre
oitié : le sel en question se dépose alors au bout de quelques instants
petites paillettes cristallines.

Si l'on sature exactement les 3 atomes de bitartrate potassique que ce sel renferme par du carbonate potassique, on obtient par l'évaporation des mamelons rayonnés analogues à la wawellite, que l'on peut rendre plus beaux en versant un peu d'alcool sur la liqueur et la laissant en repos. Ce sel paraît être la combinaison (K O $\bar{T}$ + $Sb^2 O^3 \bar{T}$) + 6 K O $\bar{T}$. Si l'on verse dans la dissolution de ce sel quelques gouttes d'acide chlorhydrique, elle laisse de nouveau précipiter le sel précédent en paillettes cristallines.

L'ammoniaque produit exactement les combinaisons correspondantes. Ces recherches nous ont fait connaître des combinaisons fort intéressantes, malgré l'obscurité où elles nous laissent à l'égard du sel gommeux.

M. *H. Rose* (1) a attiré notre attention sur un fait qui nous donne peut-être la clef de l'explication de la constitution de ce sel gommeux dont il a été parlé. En faisant bouillir de l'acide antimonieux hydraté avec du tartrate potassique, on obtient une liqueur qui se prend en gelée par le refroidissement, et qui se réduit en séchant en une masse gommeuse fendillée, qui ne présente pas trace de cristallisation.

M. *Buchner* (2) obtint aussi une liqueur visqueuse qui se desséchait avec peine en une masse gommeuse incolore, en dissolvant du biantimoniate potassique par digestion dans une dissolution aqueuse d'acide tartrique. Il y a donc lieu de supposer que cette combinaison gommeuse provient d'un mélange d'un oxyde supérieur de l'antimoine mêlé avec l'oxyde, et qui se dissout avec lui dans le bitartrate potassique.

M. *Preuss* (3) a observé que la dissolution aqueuse du tartrate antimonico-potassique possède la propriété de dissoudre une certaine quantité d'iode sans se colorer, et de laisser précipiter par l'alcool une poudre blanche qui laisse de l'iodure potassique dans la liqueur. En ajoutant une plus grande quantité d'iode, la liqueur devient foncée, et dépose, après quelques heures de repos, des cristaux jaune d'or qui renferment de l'iode et de l'antimoine. Il ne donne pas l'explication de cette réaction. Il paraîtrait que l'iode et la potasse se transforment en iodate et iodure potassique en produisant du bitartrate antimonique; par l'addition de l'alcool, la moitié de l'acide tartrique et l'iodure potassique restent dans la liqueur acide, tandis que l'iodate potassique et le tartrate antimonique neutre se précipitent. Ces changements méritent une étude plus approfondie.

Chlorure d'arsenic. — La supposition de M. *Dumas*, que les cristaux qui subliment quand on fait passer un courant de chlore pendant

(1) Ann. der Pharm., xxxi, 49.
(2) Buchner's Repert. Z. R., xvi, 170.
(3) Ann. der Pharm., xxix, 214.

long-temps sur de l'arsenic métallique puissent être du chloride arsénique, a engagé M. *Capitaine* (1) à répéter cette expérience pour se procurer cette combinaison; mais il trouva qu'ils ne sont que de l'acide arsénieux provenant de l'air atmosphérique qu'entraîne le chlore.

On obtient le chloride arsénieux et du chlore en distillant un mélange d'acide sulfurique, d'acide arsénique et d'une petite quantité de chlorure sodique. En distillant du sulfide arsénique avec du chlorure mercurique dans un vase convenable, on obtient un sublimé en cristaux très-réguliers, tandis qu'il distille du chloride arsénieux; le résidu est du cinabre. Le sublimé est une combinaison de chlorure mercureux et de chlorure sulfurique au minimum $Hg^2 Cl^2 + S Cl^2$.

Tout le monde sait que l'arsenic métallique soumis à la sublimation avec du chlorure mercureux, produit une croûte cristalline moitié brune, moitié jaune, et dont la composition n'a pas été déterminée. M. *Capitaine* (2) s'en est occupé et a préparé cette combinaison de la manière suivante. Il fait un mélange intime de 3 parties de calomel et de 1 partie d'arsenic pulvérisés et broyés ensemble, et les soumet dans un matras à la chaleur d'un bain de sable jusqu'à ce que la plus grande partie soit sublimée. Il reste dans le fond une masse dure et jaune-rouge imprégnée de gouttelettes de mercure. Le sublimé se compose de deux combinaisons dont l'une est une masse brune avec des taches jaunes, fortement attachée au verre, et l'autre qui occupe la partie intérieure se présente sous forme d'un sublimé cristallin jaune clair; les cristaux sont des tétraèdres parfaits ou à sommets tronqués.

Il suppose que le premier se compose de 2 atomes de calomel et de 1 atome double d'arsenic. Il a analysé le second et l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Mercure	64,11	2	64,67
Chlore.	11,76	2	11,52
Arsenic	23,50	2	24,01

D'après la formule $Hg^2 Cl^2 + As^2 = Hg Cl^2 + Hg As^2$.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule, mais les gouttelettes qui restent dans le résidu non sublimé sont des témoins qui déposent contre l'exactitude de l'analyse. Il s'est séparé du mercure une certaine quantité de chlore qui ne se retrouve pas dans l'analyse; or, si celle-ci est exacte, il ne devrait pas se trouver de mercure dans le résidu.

Le sel jaune, sous l'influence de la lumière, devient vert et finalement noir; cette décomposition, qui n'est que superficielle, prouve que l'arsenic

(1) Journ. de Pharm., XXV, 523.
(2) Ibid., 559.

se trouve dans la combinaison à l'état de chlorure. La combinaison brune noircit plus lentement ; elle se transforme par l'eau bouillante en acide arsénieux, acide chlorhydrique et amalgame d'arsenic.

On obtient aussi cette combinaison brune au moyen d'arsenic et de chlorure mercurique, il y a simultanément formation de chloride arsénieux.

Il eût été intéressant de savoir ce que l'on obtiendrait en faisant réagir ensemble très-peu de chlorure mercurique avec beaucoup d'arsenic métallique.

ANALYSE CHIMIQUE, ESSAIS AU CHALUMEAU. — M. *Plattner* (1) a décrit plusieurs réactions intéressantes qu'on peut produire par le chalumeau.

Acide molybdique. Traité au chalumeau, il fond, se volatilise, colore la flamme en jaune verdâtre, et laisse à la place où il a été fondu une tache d'oxyde molybdique rouge cuivre, doué de l'éclat métallique. L'acide forme une aureole cristalline tout autour. Le sulfure molybdique, ainsi que le molybdène métallique, produisent la même réaction, mais sans entrer en fusion.

Sulfure plombique avec antimoine. La galène pure produit un dépôt extérieur blanc de sulfate plombique et une auréole jaune d'oxyde plombique plus rapprochée de l'essai. Le plomb qui renferme de l'antimoine produit la même réaction, de sorte que l'on ne peut pas distinguer à la vue l'antimoniate plombique du sulfate plombique. Pour le découvrir, on mêle l'essai qui renferme les deux métaux avec un excès de carbonate sodique, et on le traite à la flamme de réduction. Le soufre reste alors uni au sodium, et l'antimoine se montre dans le dépôt blanc extérieur. Quand l'antimoine est en très-petite quantité, la réaction est incertaine. Dans ce cas, on met 5 centigrammes de la galène pulvérisée dans un trou pratiqué dans le charbon où l'on a mis d'avance un petit morceau de fil de fer. On recouvre le tout d'un mélange de 2 parties de carbonate sodique avec 1 partie de borax, et on la fond à la flamme de réduction en ayant soin de ne pas griller ce qui peut se réduire du métal. La boule de plomb qui se sépare dans la partie inférieure de la masse saline renferme tout l'antimoine. On la retire après le refroidissement, on la mêle avec un peu de soude, et l'on y dirige la flamme d'oxydation ; de cette manière, l'on obtient sur le charbon, tout autour de l'essai, un dépôt blanc qui décèle les plus faibles traces d'antimoine.

Pour découvrir la *présence du nickel dans l'oxyde cobaltique*, on dissout l'essai presque jusqu'à saturation dans du borax, jusqu'à ce qu'il soit entièrement opaque. On réunit plusieurs essais semblables et on les fond dans le feu de réduction avec 5 centigrammes d'or pur. L'or s'em-

(1) Journ. für pract. Chemie, XVI, 164.

pare du nickel et prend une couleur plus claire. On sépare le grain d'or par un coup de marteau, on le nettoie et on le traite d'abord au feu de réduction avec du borax. Le peu de cobalt dont l'or peut s'être chargé, le colore en bleu; et lorsque la réaction du nickel commence, le verre devient verdâtre par le refroidissement. On sépare de nouveau le grain d'or, et on le traite avec le sel de phosphore au feu d'oxydation. L'oxyde nicolique paraît alors distinctement avec sa réaction propre. On peut retirer l'or et le delivrer du nickel en le fondant avec un peu de plomb, et oxydant ce dernier sur une petite coupelle d'os calcinés.

Découvrir la chaux dans des sels barytiques ou strontianiques. Les sels purs fondent avec du sel de soude sur une lame de platine et donnent un flux clair; s'ils renferment de la chaux, cette dernière reste sans se dissoudre. En transportant l'essai sur le charbon et continuant à souffler dessus, le flux clair pénètre dans le charbon et la chaux reste intacte à la surface.

Détermination du soufre dans les eaux minérales. — M. *Wœhler* (1) indique la méthode suivante pour déterminer le soufre et les carbonates terreux d'une eau minérale. On retire de l'eau du fond de la source au moyen de l'appareil décrit par M. *Liebig* (dans son Dictionnaire, t. I, p. 552), et, quand le volume est déterminé, on traite l'eau par un mélange de nitrate argentique et d'ammoniaque caustique qui précipite le sulfure argentique et les carbonates terreux. On recueille le précipité sur un filtre pesé, on le lave d'abord avec de l'ammoniaque étendue, et ensuite avec de l'acide nitrique très-étendu qui enlève les carbonates, et qui laisse le sulfure argentique qu'on fait sécher et qu'on pèse. D'après son poids, l'on peut calculer celui du soufre.

Dissolution du soufre. — C'est en général une tâche difficile dans les recherches de séparer le soufre libre sans qu'il se produise de modification dans les autres substances. M. *Pelouze* (2), dans une analyse de la poudre, a fait usage d'une méthode qui peut s'appliquer dans beaucoup d'autres cas. Elle consiste à faire bouillir le composé en question avec une quantité suffisante de sulfite potassique, pour transformer tout le soufre en sous-sulfite potassique, d'où l'on peut précipiter de nouveau le soufre par l'acide chlorhydrique.

Séparation de la chaux de la magnésie. — M. *Dœbereiner* (3) indique la méthode suivante pour séparer la chaux de la magnésie. On évapore la dissolution dans l'acide chlorhydrique jusqu'à siccité, et on calcine le résidu dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; on ajoute alors du chlorate potassique

(1) Ann. der Pharm., XXXII, 123.
(2) L'Institut, 1839, n° 282, p. 172.
(3) Journ. für pr. Chemie, XVI, 485.

pulvérisé et par petites portions jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus d'odeur de chlore. En reprenant par l'eau, le chlorure calcique se dissout et la magnésie reste non dissoute.

M. *L. Thompson* (1) précipite l'une et l'autre par un carbonate alcalin, lave le précipité, le sèche et l'introduit dans un tube ou une boule de verre où il le chauffe dans un courant de chlore. On obtient du chlorure calcique et de la magnésie qu'on sépare au moyen d'eau pure. Cette méthode repose sur le même principe, mais elle est plus difficile à exécuter avec exactitude.

Détermination de l'oxyde ferreux et de l'oxyde ferrique dans les phosphates de fer. — Il n'y a aucune difficulté à déterminer les quantités relatives d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique dans les cas ordinaires au moyen du carbonate calcique ou du carbonate plombique; cependant cette méthode ne peut pas être employée en présence d'acide phosphorique. M. *Fuchs* (2) a fait connaître une méthode qui paraît répondre très-bien au but qu'on se propose. On dissout une quantité pesée de phosphate de fer dans de l'acide chlorhydrique, et on fait bouillir quelques minutes avec un excès de ce dernier, afin de chasser tout l'air atmosphérique. On introduit alors dans la solution une lame de cuivre pesée, et l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que la couleur de la liqueur indique qu'elle ne contient qu'un sel ferreux. Le cuivre se dissout aux dépens de l'oxygène de l'oxyde ferrique et se convertit en chlorure cuivreux que l'excès d'acide retient à l'état de dissolution incolore. On mélange la liqueur avec de l'eau bouillie et on la décante du cuivre qu'on lave à l'eau chaude, qu'on sèche à l'aide de la chaleur et qu'on pèse. La perte correspond à 2 atomes de cuivre pour chaque atome d'oxygène enlevé à l'oxyde ferrique, et, par conséquent, pour chaque atome d'oxyde ferrique que la dissolution renfermait.

Pour déterminer maintenant la quantité d'oxyde ferreux, on dissout une nouvelle quantité de minéral dans l'acide chlorhydrique, on l'oxyde au maximum au moyen d'un courant de chlore, ou en ajoutant du chlorate potassique et chassant l'excès du chlore par l'ébullition. On y plonge alors une lame de cuivre et l'on continue comme plus haut. De cette manière on connaît la quantité totale du fer sous la forme d'oxyde ferrique, et l'on peut facilement en déduire celle de l'oxyde ferreux une fois que l'oxyde ferrique est déterminé.

Pour cette opération, il faut avoir du cuivre entièrement privé de fer. M. *Fuchs* se le procure en le précipitant du sulfate cuivrique au moyen du fer, faisant bouillir le précipité avec de l'acide chlorhydrique, le lavant avec de l'eau, le fondant et le faisant laminer. On décape chaque

(1) L. and E. Phil. Mag., xv, 309.
(2) Journ. für pr. Chemie, xvii, 160.

fois les lames de cuivre, avant de s'en servir, avec de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'eau. On doit effectuer l'ébullition dans un matras à long col étroit de manière à éviter une absorption de l'oxygène de l'air.

Cette méthode n'est pas applicable avec autant de rigueur quand le minéral renferme de l'arsenic, parce qu'il se dépose alors des paillettes minces d'arsenic cuivrique sur le cuivre métallique.

M. *Fuchs* (1) a appliqué cette même méthode au fer titané. On réduit le minéral en une poudre fine ; on le pèse et on l'introduit dans un flacon qu'on remplit presque entièrement avec de l'acide chlorhydrique étendu mélangé avec un peu de chlorure sodique et porté à l'ébullition pour le priver d'air. On plonge ensuite dans la liqueur une lame de cuivre entourée d'un fil de platine et l'on bouche bien le flacon. L'expérience est terminée après 24 heures, quand on expose le flacon à une température de + 18° à 20°. La liqueur se colore d'abord en vert et devient plus tard presque entièrement incolore. A cette époque, l'acide titanique se trouve au fond du flacon sous forme d'une poudre blanche. Si l'on prolonge l'opération, il s'en réduit une petite quantité et la liqueur devient pourpre. Il faut donc retirer le cuivre dès que la liqueur est devenue incolore. Le chlorure sodique qu'on ajoute empêche le chlorure cuivreux de se précipiter de la dissolution acide peu concentrée.

M. *Fuchs* propose aussi cette méthode dans d'autres analyses ; par exemple, pour déterminer le cuivre dans les sels cuivriques qui dissolvent autant de cuivre qu'ils en renfermaient auparavant.

Essai du chlorure de chaux.— M. *Runge* applique la même opération pour déterminer la quantité de chlore que renferme le chlorure de chaux. Dans ce but, il délaie une quantité pesée de chlorure de chaux dans l'eau et la mêle avec un excès d'une dissolution de sulfate ferreux. L'oxyde ferreux s'oxyde aux dépens de l'acide hypochloreux et se réduit à l'état d'oxyde ferrique. On dissout alors le tout dans de l'acide chlorhydrique, et on procède à la méthode de M. *Fuchs*. Le poids du cuivre dissous est au poids du chlore comme le poids atomique du premier est au poids atomique du second.

Détermination du carbone dans le fer. — M. *Fuchs*, à l'endroit cité plus haut, a indiqué un moyen de dissoudre le fer en laissant le charbon dans le résidu, qui consiste à traiter le fer ou l'acier par une dissolution de chlorure ferrique dont on a préalablement saturé l'excès d'acide par du marbre. Le fer se dissout et le chlorure ferrique se convertit en chlorure ferreux, mais il se précipite un sédiment d'oxyde ferrique mélangé de charbon qu'il faut traiter séparément par de l'acide

(1) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 495.

chlorhydrique. Celte méthode est une modification de celle que j'ai indiquée (Rapport précédent, p. 269, éd. s.) et dans laquelle on fait usage de chlorure cuivrique; elle présente l'avantage de permettre de suivre mieux la marche de l'opération et de produire de l'oxyde ferrique qui est peut-être plus facile à extraire du charbon que le cuivre.

M. *Regnault* (1) nous a fait connaître une autre méthode pour déterminer le carbone dans la fonte. Si le fer est tendre, on le lime; s'il est dur, on le pulvérise et on le mêle avec 12 à 14 fois son poids de chrômate plombique. On ôte 1/4 ou 1/5 du mélange et on mélange le reste avec une quantité de chlorate potassique égale au poids du fer emp'oyé. On introduit ce dernier mélange dans un tube de combustion à analyse organique, ensuite on introduit la première partie enlevée, et l'on procède exactement comme pour une ana'yse organique. On entoure le tube d'une feuille de tôle. On chauffe d'abord la portion non mêlée avec le chlorate potassique, puis on s'avance peu à peu vers la partie postérieure du tube, et enfin l'on active le feu jusqu'à fusion du chrômate plombique. On recueille l'acide carbonique dans l'appareil de M. *Liebig*. Il se dégage très-peu d'oxygène en excès. Trois analyses de la même fonte produisirent 5,22, 5,23 et 5,25 p. 100 de carbone, ce qui prouverait l'exactitude de la méthode. Toute la difficulté réside dans la pulvérisation, qui est cependant la condition principale du succès de l'opération.

Découvrir l'arsenic dans le fer. — M. *Wœhler* (2) a trouvé une méthode pour découvrir la présence de l'arsenic dans le fer. On dissout le fer dans de l'acide sulfurique étendu, opération dans laquelle il ne se dégage point d'hydrogène arsénié. On lave le résidu charbonneux et on le fait bouillir avec de la potasse caustique, ou bien avec du sulfhydrate ammonique. Si l'on se sert de potasse caustique, il faut y ajouter ensuite du sulfhydrate ammonique. On précipite l'arsenic de la liqueur par de l'acide sulfurique étendu, et on le sublime. Souvent il laisse un résidu noir de sulfure molybdique.

Découvrir l'arsenic dans l'étain. — M. *Wœhler* (3) indique, comme la meilleure méthode de découvrir l'arsenic dans l'étain, de dissoudre ce dernier dans de l'acide chlorhydrique, de faire passer le gaz qui se dégorge à travers de l'eau pour le dépouiller de l'acide chlorhydrique qu'il entraîne, de l'allumer ensuite et de tenir dans la flamme un morceau de porcelaine. On pourrait facilement transformer cette simple réaction en une détermination quantitative en faisant passer le gaz dans de l'eau qui renferme un peu d'hydrate potassique, et, en sortant de là,

(1) Ann. de ch. et de ph., LX, 107.
(2) Ann. der Pharm., XXXI, 95.
(3) Ibid., XXIX. 216.

ans un tube de verre chauffé au rouge et qui contient du cuivre métal-que. Ce dernier s'empare de l'arsenic et fournit ainsi un moyen de .éterminer son poids. Quand tout l'étain est dissous, on chasse le gaz estant au moyen de l'eau et on le fait passer sur le cuivre.

M. *Elsner* (1) propose de précipiter la dissolution d'étain arsenical ar de l'hydrogène sulfuré, de sécher fortement, de peser et de les hauffer dans un courant d'hydrogène qui enlève l'arsenic et laisse l'étain iétallique qui fait connaître l'arsenic par la perte de poids qu'il a éprou-ée. Cette méthode ne convient pas pour deux raisons : 1° parce que étain arsenifère ne se dissout qu'en perdant tout l'arsenic s'il n'est pas n grand excès, et 2° parce que, si l'essai se fait sur la combinaison éjà oxydée d'avance, on ne peut pas connaître le degré de sulfuration vec certitude.

Détermination du degré d'oxydation du manganèse dans des inéraux manganésifères. — Il y a en général assez de difficulté dans es analyses de minéraux insolubles dans l'acide chlorhydrique de déter-iner s'ils contiennent le manganèse à l'état d'oxyde manganeux, ou à état d'oxyde manganique. Comme l'oxyde manganeux est une base plus uissante, on admet ordinairement que c'est sous cette forme qu'il fait artie de silicates, quand même leur couleur brune ou rouge semble in-iquer la présence de l'oxyde manganique. Ce ne peut jamais être rigou-eux de calculer la quantité d'oxygène de l'oxyde manganique d'après la erte dans l'analyse. Il y a un moyen très-simple cependant de lever out les doutes à cet égard ; il consiste à décomposer le fossile au moyen e l'acide fluorhydrique, qui produit constamment un fluorure corres-ondant à l'oxyde. Avec l'oxyde manganeux on obtient une masse peu oluble dans l'acide, blanche ou rosée, tandis qu'avec l'oxyde mangani-ue on obtient une combinaison très-soluble qui est rouge-violet foncé à état de dissolution et qui cristallise en cristaux noirâtres par l'évapora-on de l'excès d'acide.

Nouvelle méthode de coupellation de l'or. — M. *L. Thomp-on* (2) a indiqué la methode suivante de coupeller l'or. On fond ensem-le dans un petit creuset 6 grains de l'or en question avec 15 grains 'argent, 8 à 12 grains de chlorure argentique et 30 grains de chlorure odique. Les métaux étrangers que l'or renferme réduisent l'argent e sa combinaison avec le chlore et se séparent. On retire le bouton, on aplatit et on le traite ensuite par l'acide nitrique à la manière ordinaire.

Réactif pour l'or. — M. *Wackenroder* (3) a montré que l'acide ulfureux est le réactif le plus sensible pour l'or, qu'il surpasse même

(1) Journ. für pract. Chemie, XVII, 234.

(2) L. and E. Phil. Mag., XV, 210.

(3) Journ. für pr. Chemie, XVIII, 294.

les sels ferreux. Il faut néanmoins que la solution ne renferme ni un excès d'acide chlorhydrique, ni un excès de sel ammoniac, qui l'un et l'autre s'opposent à la réaction. Ainsi, avant de traiter par l'acide sulfureux, il faut saturer l'acide par de la potasse ou de la soude. Si la dissolution ne renferme qu'une faible trace d'or, elle devient bleue, et laisse précipiter de l'or métallique quand on la porte à l'ébullition.

La preuve de l'arsenic de M. *Marsh*. — Les essais dans lesquels on a fait usage de la preuve de l'arsenic de M. *Marsh* (Rapp. 1837, p. 176, éd. s.) ont montré qu'elle surpasse toutes les autres par son exactitude et sa sensibilité; elle a été généralement adoptée. On lui a cependant fait l'objection que l'antimoine, traité de la même manière, produit aussi un gaz qui, sous beaucoup de rapports, se comporte comme celui de l'arsenic. Cette circonstance qui la rend moins rigoureuse est d'une haute importance dans des cas de médecine légale, où en suivant cette méthode on pourrait confondre le tartre émétique avec l'arsenic blanc. Il était donc indispensable de pouvoir séparer l'arsenic de l'antimoine dans la tache noire qu'on obtenait en tenant une lame de porcelaine dans la flamme du gaz allumé. On a fait plusieurs essais à cet égard, mais aucun ne possède la rigueur que l'on doit désirer dans un pareil cas. M. *Marsh* (1) a indiqué la méthode suivante, qui paraît remplir le but qu'on se propose. Quand le gaz allumé qui se dégage de l'essai à travers un tube de verre, disposé verticalement, produit une tache noire sur la porcelaine qu'on tient dans la flamme, on prend une autre plaque de porcelaine sur laquelle on laisse tomber une goutte d'eau et on la tient à un pouce au-dessus de la flamme, la goutte tournée par en bas. Le métal s'oxyde dans la flamme et l'oxyde se dépose dans la goutte. Si c'est de l'arsenic, la goutte renferme une dissolution d'acide arsénieux; si c'est de l'antimoine, la goutte ne renferme rien en dissolution. Si l'on verse à côté de cette goutte une goutte de nitrate argentique mélangé avec de l'ammoniaque caustique, et qu'on les réunisse toutes deux avec une baguette de verre, il se forme le précipité jaune ordinaire d'arsenite argentique qui est la réaction si sensible de M. *Hume*, mais qu'on ne peut employer que lorsque l'acide arsénieux n'est pas mélangé avec des substances étrangères. Quand l'arsenic ne s'y trouve qu'en très-faible quantité, on peut n'obtenir qu'un dépôt trop insignifiant. Dans ce cas on prend un long tube de verre de 1/2 ou 2/3 de pouce de diamètre qu'on mouille intérieurement, et dont on tient le bout inférieur perpendiculairement au-dessus de la pointe de la flamme. De cette manière l'eau se charge de tout l'acide arsénieux dégagé par la flamme. Après l'opération, on lave le tube avec quelques gouttes d'eau qu'on traite par le nitrate argentique ammoniacal.

(1) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 445

La meilleure forme à donner à un pareil tube est de le faire termi-
ır en entonnoir pour que tout le courant d'air chaud pénètre dans le
be, et de le mouiller en y condensant des vapeurs d'eau ; de cette
ınière il se recouvre intérieurement d'une rosée uniforme qui ne
goutte pas.

M. *Chevalier* (1) propose de faire passer le gaz au travers d'un tube
auffé au rouge obscur et rempli de morceaux de porcelaine, dans les-
els l'arsenic s'arrête, et d'où l'on peut le sublimer à un autre endroit
tube. Il a aussi trouvé ce qu'on pouvait savoir à priori, c'est-à-dire
'aucun des deux sulfures d'arsenic ne produit de réaction dans l'ap-
reil de M. *Marsh*, à moins qu'ils renferment un peu d'acide arsé-
eux, ce qui est souvent le cas dans les variétés de sulfure d'arsenic
tifs. La même chose a lieu avec la mine de cobalt. Mais l'arsenic natif
tallique produit de l'hydrogène arsénié en abondance.

L'essai de M. *Marsh* sera cependant le plus généralement adopté, vu
facilité et la certitude qu'il présente. Quand il ne s'agit que de décou-
ır la présence de l'arsenic, il suffit de recueillir l'acide arsénieux dans
tube humide.

Je ne peux cependant pas disconvenir que la méthode que j'ai pro-
sée (Rapport 1837, p. 177, éd. s.) pour recueillir le gaz est de toutes
lles connues la plus sûre et la meilleure. Je vais la rappeler ici. On in-
duit dans un tube de verre étroit, d'environ une ligne d'ouverture,
fil de fer ou mieux un fil de cuivre, tourné en spirale, contre lequel
place un morceau d'oxyde cuivrique de 1 à 1 1/2 pouce de longueur
lequel on fait passer du gaz hydrogène pur pour le réduire à l'état
tallique, en tenant une lampe à esprit-de-vin sous l'oxyde tant qu'il
forme de l'eau. Après avoir chassé du tube l'eau qui s'y était déposée,
le laisse refroidir en y faisant passer un courant d'hydrogène. Quand
est froid, on aspire un peu d'air atmosphérique pour enlever l'hydro-
ne; on pèse le tube, et il est prêt à être employé.

L'acide sulfurique qu'on emploie dans l'essai de M. *Marsh* doit être
chimiquement pur, ou bien préparé de cette manière. On l'étend de
ois son poids d'eau, on l'introduit dans un flacon et on y fait passer
courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. De cette manière on
écipite le plomb, l'étain et l'arsenic dont l'acide du commerce est en
néral souillé. On bouche le flacon et on l'abandonne à lui-même à une
uce chaleur. Après 24 à 48 heures on le filtre pour le séparer des sul-
res et on le fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne répande ni l'odeur d'hydro-
ne sulfuré, ni celle de l'acide sulfureux. Après le refroidissement il est
ns l'état convenable pour l'usage qu'on se propose d'en faire. L'acide
lorhydrique doit subir la même opération, si c'est de celui-ci dont on

1) Journ. de ch. méd., IIe sér., v, 380.

veut faire usage. Le zinc doit également être distillé. Le zinc du com merce renferme souvent plus ou moins d'arsenic qu'il faut éviter dan cette circonstance. Pour s'assurer de l'absence de l'arsenic dans le zin il faut le soumettre, isolé, à l'épreuve de M. *Marsh* avant de s'en ser vir. On l'introduit dans ce but dans un flacon bouché et surmonté d'u tube de verre coudé ; on adapte à l'extrémité de ce tube, le tube garn de cuivre dont nous avons parlé plus haut ; on les réunit par un tuyau d caoutchouc et l'on soutient le tube qui renferme le cuivre de manièr à pouvoir le chauffer au rouge, au moyen d'une lampe à esprit-de-vin On arrose le zinc avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique privé d'ar senic, et lorsque l'air atmosphérique est chassé, on porte au rouge l partie de cuivre la plus rapprochée du flacon et on la maintient en in-candescence jusqu'à ce que tout le zinc soit dissous. Si le cuivre ne chang pas de couleur pendant l'opération et que son poids n'augmente pas, l zinc essayé ne renferme pas d'arsenic ; dans le cas contraire il doit êtr rejeté. On découvre les plus faibles traces d'arsenic en chauffant au cha-lumeau la partie intérieure du cuivre, l'odeur de l'arsenic se fait senti distinctement. J'engage vivement à ce qu'on prête sur ce point tout attention, car si l'on néglige ces précautions on peut facilement, dan des essais de médecine légale, affirmer par un serment, d'avoir trouv de l'arsenic là où il n'y en avait pas de traces.

On ne peut pas avec autant de confiance employer le fer pour le mêm but, parce qu'une partie de l'arsenic se réunit en fer pendant la dissolu-tion et se sépare ainsi sous forme d'une poudre noire d'arséniure de fer, sur lequel l'acide n'exerce aucune influence.

Si l'on peut découvrir dans les viscères d'une personne empoisonné ou dans l'aliment empoisonné des grains d'arsenic, il suffit de les traite par le charbon, comme je l'ai indiqué dans mes Éléments de chimie, pour se convaincre de la présence de l'arsenic. Mais dans le cas contraire il faut prendre l'aliment empoisonné, le contenu de l'estomac, ou les entrailles, et les faire bouillir avec un peu d'acide sulfurique, préparé comme il a été dit plus haut, pour dissoudre les parties, imperceptibles à la vue, d'acide arsénieux et pour coaguler tout ce qui se coagulerait dans l'essai de M. *Marsh*. On filtre la liqueur et on exprime le résidu coagulé recueilli sur le filtre.

Pour dégager le gaz, on choisit un flacon d'une grandeur convenable et dont le col soit assez large pour laisser passer, outre le tube par lequel le gaz se dégage, un autre tube vertical, par lequel on introduit la liqueur à essayer. On introduit le zinc et l'on bouche bien, puis on verse un peu d'acide sulfurique privé d'arsenic et étendu d'un peu d'eau, qui chasse l'air atmosphérique de l'appareil. Quand on a éloigné l'air suf-fisamment pour n'avoir plus d'explosion à craindre, on adapte le tube qui renferme le cuivre, on le chauffe au rouge et l'on verse par le tube

ertical, qui pénètre presque jusqu'au fond du flacon, la liqueur à ssayer. On conçoit sans peine que les premières portions de gaz qui se égagent sont plus riches en hydrogène arsénié que celles qui viennent lus tard, car l'acide arsénieux diminue lui-même de plus en plus. C'est our cela qu'il ne faut pas prendre les premières portions pour chasser air de l'appareil. L'essai est d'autant plus rigoureux, que le dégagement u gaz est moins rapide. Quand le dégagement se ralentit par trop vers a fin de l'opération, on peut ajouter quelques gouttes d'acide sulfuri-que pour chasser les dernières traces d'acide arsénieux de la liqueur, ou u moins autant qu'il est possible. L'hydrogène n'entraîne pas trace d'ar-senic en quittant le cuivre incandescent.

Après l'opération la partie antérieure du cuivre est d'un blanc d'argent 'arséniure de cuivre. Une petite portion prise pour essai répand une deur d'arsenic bien distincte quand on y dirige le dard du chalumeau. Pour séparer le cuivre de l'arséniure cuivrique on fait digérer ce dernier vec du chlorure cuivrique et de l'acide chlorhydrique. L'acide dissout e cuivre pur et laisse l'arséniure qu'on lave et débarrasse de chlorure uivrique par de l'acide chlorhydrique.

On peut également bien faire usage d'oxyde cuivrique pour cet essai. On prend une quantité déterminée d'un oxyde qui a été préalablement alciné dans un courant d'air atmosphérique pour en chasser toute l'hu-midité. Le poids de l'oxyde étant connu, celui du cuivre l'est aussi par le alcul. Pendant l'opération l'oxyde se réduit à l'état de métal, et tout ce ue le métal pèse de plus que le cuivre d'après le calcul est de l'arsenic. Lorsque le gaz renferme de l'antimoine, le cuivre l'absorbe; mais il ne produit pas d'odeur au chalumeau. Si l'arsenic et l'antimoine sont mé-angés, on reconnaît immédiatement l'odeur de l'arsenic, surtout en joutant un peu de soude ou de borax.

Si, en suivant la méthode de M. *Marsh*, on fait usage d'un tube humide pour recueillir l'acide arsénieux, on procède du reste de la même manière; seulement on courbe deux fois le tube d'où se dégage le gaz, et on l'effile à l'extrémité ou l'on allume le gaz. Il est bon d'avoir deux tubes humides pour pouvoir en chauffer et laisser refroidir l'un tandis qu'on se sert de l'autre. Comme en général la quantité d'acide arsénieux à recueillir est très-minime, il faut autant que possible n'en pas perdre pour ne pas avoir de réactions équivoques.

Essai de M. *Orfila*. — Dans des recherches d'arsenic sur des cada-vres, il arrive que les essais qui ont été faits pour sauver le patient ont entièrement enlevé l'arsenic de l'estomac et des entrailles, que l'on n'a pas conservé les aliments rejetés, et que de cette manière il est impossible de découvrir de l'arsenic malgré les symptômes et les probabilités d'un empoisonnement. Cependant la mort est une conséquence du poison qui

a été absorbé. Cette circonstance engagea M. *Orfila* (1) à examine si les différentes parties du corps ne renferment pas une certain quantité d'arsenic qu'on peut extraire. Ses essais ont parfaitemen réussi. Voici en quoi consiste le principe de sa méthode. On prend un morceau du cadavre d'une certaine grandeur, par exemple la moiti du foie ou l'un des poumons ; on le hache et on le fait bouillir dan de l'eau avec une très-petite quantité de potasse caustique, 2 à 3 grains d'hydrate potassique sec par exemple. On continue l'ébullition pendant 6 heures, de cette manière on extrait en général tout l'arsenic ; on sursature la dissolution par de l'acide chlorhydrique, on filtre et on sèche le résidu du filtre au bain-marie. On traite l'un et l'autre séparément.

1. La *dissolution* doit d'abord déposer toute la graisse qu'elle contient. On la sature ensuite par de l'hydrogène sulfuré et on la laisse en repos pendant 48 heures pour que le sulfure arsénique puisse se déposer; on le recueille alors sur un filtre. La dissolution tirée à clair n'est pas parfaitement dépouillée d'arsenic et doit être évaporée à siccité. Cette dernière opération est superflue quand le précipité jaune renferme de l'arsenic, mais il arrive qu'il n'est qu'une substance organique.

On traite le précipité jaune par l'eau régale jusqu'à oxydation complète de l'arsenic et du soufre, et on l'évapore ensuite à siccité. On obtient un résidu d'acide sulfurique et d'acide arsénique qu'on dissout dans de l'acide sulfurique étendu et qu'on soumet à l'appareil de M. *Marsh*. Si l'on n'obtient aucune trace d'arsenic on charbonnise avec de l'acide nitrique de 1,57 le résidu qu'a laissé la liqueur filtrée après le traitement par l'hydrogène sulfuré et évaporée à siccité. Nous verrons plus bas le parti qu'on en tire.

2. Le *précipité séché* est soumis à une carbonisation particulière découverte par M. *Orfila*. On prend de l'acide nitrique distillé préalablement avec du nitrate d'argent pour enlever une trace possible mais peu probable d'arsenic, et d'un poids spécifique de 1,37 ou 1,41 ; on le porte à une température voisine de l'ébullition dans une capsule de porcelaine, et on y introduit ensuite le précipité séché, par trois ou quatre morceaux à la fois, de deux en deux minutes. Il se dissout rapidement en développant des vapeurs rutilantes, et produit après sa dissolution complète une liqueur jaune clair qui devient orangé par l'évaporation, puis rouge foncé, et qui finit par montrer çà et là des points carbonisés sur les bords. Elle ne tarde pas à dégager des vapeurs épaisses et opaques; il faut alors retirer la capsule du feu. La transformation continue d'elle-même, la masse fume et se boursoufle sans cependant déborder, et, quand l'action a cessé, il ne reste qu'un résidu de charbon poreux. Après le

(1) Journ. de ch. méd., IIe sér., V, 451, 516, 576.

refroidissement on le retire, on le réduit en poudre fine dans un mortier de porcelaine ou de verre, puis on le lave à l'eau bouillante. On verse cette eau dans l'appareil de M. *Marsh* renfermant à l'avance du zinc et de l'acide sulfurique. Si dans cette dernière opération il se forme une masse noire et une écume qui menace de monter, on verse tout le liquide dans un grand entonnoir fermé par le bas, on lave le zinc avec un peu d'eau qu'on ajoute dans l'entonnoir; l'écume gagne la surface, et après quelques instants on peut verser de nouveau la liqueur privée de l'écume dans l'appareil de M. *Marsh*. Dans le cas où la liqueur produirait encore de l'écume, quoique en moins grande quantité, on n'a qu'à verser une couche mince d'huile d'olive à la surface qui prévient le boursouflement. M. *Orfila* allume le gaz et dirige la flamme sur de la porcelaine, en changeant de place dès qu'il s'est formé un point noir.

Il préfère la méthode de traiter la substance à essayer d'abord par la potasse, l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, quand même il n'y a aucun inconvénient de procéder comme il vient d'être dit, après l'avoir complétement séchée, sans la faire bouillir préalablement.

Pour que ce mode de carbonisation de matières animales par l'acide nitrique réussisse, il est indispensable de faire usage d'un acide d'une certaine force et d'une quantité convenable. Si l'acide est en trop grand excès, la masse s'allume pendant la carbonisation, et l'arsenic s'échappe en fumée. Les différentes parties du corps exigent des quantités d'acide différentes; voici les proportions qu'il propose :

Pour 3 onces de sang sec, 7 onces d'acide nitrique de 1,37.

Pour le cerveau et le cervelet secs d'un adulte qui pèsent 6 onces, il faut 2 liv. 4 onces d'acide.

Pour les deux poumons secs 3 1/2 onces, il faut 1 livre d'acide.

Pour le cœur 6 gros, 3 onces d'acide.

Pour le foie 12 onces, 34 onces d'acide.

Pour la rate 10 gros, 3 onces 1/2 d'acide.

Pour l'estomac et les entrailles 3 onces, 9 onces d'acide.

Pour le rein 2 onces, — 6 onces d'acide.

Pour les muscles 22 onces, 2 livres 4 onces d'acide.

Pour le résidu séché de la liqueur, précipité par l'hydrogène sulfuré, 3 onces, 9 onces d'acide.

Toutes ces substances doivent être aussi sèches que possible.

M. *Orfila* a extrait de cette manière de l'arsenic de plusieurs cadavres déterrés plusieurs années après leur inhumation. Il remarque, à cette occasion, que lorsque la bière est pourrie et que le cadavre est entouré de terre, il faut soumettre la terre, à trois pieds de distance, à une ébullition dans l'eau, et essayer la liqueur pour l'arsenic par du zinc et de l'acide sulfurique, parce que de l'arsenic, provenant de cadavres décomposés depuis long-temps, et resté dans la terre environnante, pourrait

induire en erreur; ce qui n'arrive pas tant que la bière est intacte

Il a soumis à l'épreuve la terre de quelques cimetières, et a obtenu des traces incontestables d'arsenic. M. *Orfila* découvrit de l'arsenic dans le sang desséché d'une femme empoisonnée par l'arsenic, mais qui fut sauvée et que le médecin fit saigner.

M. *Orfila* est entré dans tous les détails de la preuve de l'arsenic, et n'a rien négligé pour obtenir la plus grande exactitude et, entre autres, pour s'assurer si les réactifs dont on fait usage renferment ou ne renferment pas de l'arsenic.

Je renvoie, pour ces détails, à ses mémoires.

Preuves de l'arsenic de M. Malle. — M. *Malle* (1) a fait connaître une autre méthode d'extraire l'arsenic de substances animales, qui mérite l'attention des savants. On sèche la masse à essayer au bain-marie; on en extrait la graisse, d'abord avec de l'éther, ensuite avec de l'alcool, et on l'arrose, dans une capsule de porcelaine, avec du sulfhydrate ammonique : on la fait digérer avec ce dernier, au bain-marie, jusqu'à siccité. On retire le sulfure d'arsenic de la masse sèche, par un mélange d'alcool et d'ammoniaque caustique. On chasse l'alcool par la distillation, et on oxyde le résidu avec de l'eau régale. On le reprend ensuite par l'eau; on sature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on précipite par du sulfate magnésique. Le précipité qui se produit est de l'arséniate magnésico-ammonique, qu'on réduit avec facilité en le calcinant dans un courant d'hydrogène : l'arsenic se sublime.

Séparation du titane du tantale. — M. *Wœhler* (2) a indiqué un moyen de séparer l'acide titanique de l'acide tantalique, qui se trouvent quelquefois réunis dans le même minéral. Il consiste à les mêler intimement avec du sucre, à carboniser le mélange, et à l'exposer à la chaleur rouge à l'action d'un courant de chlore. Les chlorures distillent; on les recueille dans de l'eau, et l'on traite par l'acide sulfurique, qui précipite l'acide tantalique et laisse l'acide titanique dans la dissolution.

(1) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 101.
(2) Ann. der Pharm., xxxi, 123.

MINÉRALOGIE.

Cristallographie. — M. *Necker* (1) a communiqué quelques spéculations sur les forces agissantes pendant la cristallisation. Il part de ce fait, reçu en chimie, que, lorsqu'un corps cristallise d'une dissolution aqueuse où il est seul dissous, il cristallise dans la forme la plus simple ; tandis qu'au contraire, lorsque la même liqueur renferme d'autres corps dissous, la forme cristalline que prend le corps alors est une forme secondaire et variée, suivant la nature des corps étrangers en présence. Ainsi, par exemple, si le corps dans le premier cas cristallise avec le moins de faces possible, dans les cas plus compliqués leur nombre augmente constamment ; de sorte que le cristal prend finalement une forme qui se rapproche d'un ellipsoïde ou d'une sphère. La cause de ce phénomène ne repose pas, selon lui, sur ce que les molécules des corps sont polyédriques, comme *Haüy* le suppose, mais sur ce que ces molécules sont ellipsoïdiques et possèdent plusieurs axes doués de forces différentes. Il se rapproche en ceci plutôt de l'opinion de MM. *Brewster* et de *Dana*. La cristallisation est une conséquence de la polarité de ces axes. Tant que ce n'est que le plus fort qui détermine la cristallisation, les cristaux qui se déposent d'une solution dans l'eau pure ont une forme simple ; mais, si la présence de corps étrangers, non dissous, diminue l'affinité du solvant pour le corps qui cristallise, alors la polarité exerce aussi son influence sur les axes plus faibles, et le cristal prend, en proportion, un nombre de faces plus considérable, par lesquelles il se rapproche de plus en plus de la forme ellipsoïdique ou sphéroïdique.

Conductibilité électrique des minéraux. — MM. *Hausmann* et *Heinrici* (2) ont examiné la différence de conductibilité électrique des minéraux. Ces recherches ont déjà été faites en 1834, mais elles ne sont parvenues à ma connaissance que maintenant. Elles s'étendent sur 160 minéraux tirés de classes différentes, et présentent des anomalies

(1) L. and E. Phil. Mag., XIV, 216.

(2) Versuche über das electrische Leitungsvermœgen der Mineralkœrper, von F. L. *Hausmann* und J. C. *Heinrici*.

très-remarquables, malgré les rapports généraux auxquels elles conduisent. Voici les principaux résultats auxquels ils sont arrivés.

1° Le nombre des minéraux qui partagent la propriété de conduire l'électricité est plus considérable qu'on ne le croyait auparavant.

2° Les métaux natifs présentent cette propriété au plus haut point; puis viennent les sulfures et ensuite les oxydes.

3° Il arrive cependant que ceux qui, simultanément, sont le mieux cristallisés et ont une surface douée de l'éclat métallique, sont de bons conducteurs; tandis que ceux qui sont également bien cristallisés, mais qui ne sont ni opaques, ni doués de l'éclat métallique, ou qui ont une texture terreuse, sont de fort mauvais conducteurs. Les sulfures qui se rangent parmi les pyrites sont de bons conducteurs, tandis que ceux qui appartiennent aux blendes conduisent mal l'électricité. L'anatase a présenté l'anomalie d'être bon ou mauvais conducteur, suivant la localité d'où on l'avait tiré. Le rutile est aussi un mauvais conducteur.

4. Certains corps, qui, sous le rapport chimique, présentent une grande analogie, se trouvent avoir un pouvoir de conductibilité très-différent. Le diamant ne conduit pas l'électricité, tandis que le graphite et l'anthracite sont de bons conducteurs. L'ambre est un isolateur; le rétinasphalte un demi-conducteur; la mine de fer magnétique, le fer titané et le tantalite sont de bons conducteurs, tandis que le fer chrômé conduit à peine l'électricité. L'amphibole et le pyroxène noirs sont de bons conducteurs; la grammatite et la diopside sont presque des isolateurs. La tourmaline et le pléonaste de même. La différence ne paraît donc pas provenir de la quantité de fer qu'ils renferment.

5. On n'a pas remarqué de différence, dans la conductibilité, suivant qu'on faisait passer le courant parallèlement ou perpendiculairement aux axes du cristal.

Poids spécifique des minéraux. — M. *Breithaupt* (1) a étendu ses recherches sur le poids spécifique des minéraux sur 51 échantillons, pour les détails desquelles je renvoie à son Mémoire.

Minéraux produits artificiellement. — M. *Becquerel* (2) a décrit la formation, par voie électro-chimique, de certains sulfures cristallisés, qui s'obtiennent sous le même état que le règne minéral les produit. Dans ce but, il fixe sur une planche une douzaine de tubes courbés en U, de manière à ce que la courbure soit en bas, et les dispose sous forme d'anneau. La courbure est obstruée par de l'argile, de sorte que les liqueurs dans les deux jambes n'ont d'autre communication qu'à travers l'argile. Après avoir couvert l'argile avec un peu de coton, pour empêcher que le dépôt ne se mêle à l'argile, il verse dans l'une des branches

(1) Journ. für pr. Chemie, XVI, 475.
(2) Comptes-rendus, 1839, 1er semestre, 783.

du sulfure potassique K S ou K S^5, et dans l'autre du nitrate cuivrique. Il réunit ensuite tous ces tubes au moyen de lames de cuivre et d'un autre métal, et forme ainsi une chaîne galvanique, dans laquelle le métal dont il veut avoir le sulfure plonge dans le sulfure potassique, et le cuivre dans le nitrate cuivrique. Le cuivre se réduit dans ce dernier; l'acide et l'oxygène passent dans l'autre branche, où ils s'échangent avec le soufre, qui s'unit au métal, et cette nouvelle combinaison, qui se forme très-lentement, se dépose sous forme cristalline.

Quand on prend de l'argent, on obtient, après quelques jours, des lamelles recouvertes de petits octaèdres de sulfure argentique. Avec le cuivre et une dissolution de KS, on obtient des cristaux de Cu S ou de cuivre gris; mais avec K S^5 on obtient et des cristaux de soufre et un sulfure irisant cristallisé de KS CuS. Une dissolution étendue de plomb produit de la galène cristallisée sous forme de tubercules; lorsque la dissolution est concentrée, elle se précipite sous forme pulvérulente. Mais, vers la fin de l'opération, quand il s'est formé du K S^5 aux dépens de l'air, il se dépose aussi de petits cristaux incolores inaltérables à l'air de KS PbS, simultanément avec la galène.

NOUVEAUX MINÉRAUX DE SIBÉRIE. — M. *Gustave Rose* (1) a décrit différents minéraux nouveaux de Sibérie ; savoir :

TSCHEWKINITE. — 1° Le *tschewkinite* (son nom lui vient du général *Tschewkin*, chef du corps des mines à Saint-Pétersbourg) se trouve dans le mont Ilmen, près de Miask. Il est d'un noir velouté, légèrement brunâtre et transparent, en paillettes d'une extrême ténuité, amorphe. Il a une cassure conchoïdale plate ; il possède l'éclat vitreux et donne un trait brun avec un corps dur ; il est un peu plus dur que l'apathite ; son poids spécifique est entre 4,508 et 4,509.

Au chalumeau, il présente le phénomène de l'ignition comme l'agadolmite ; il se boursoufle beaucoup et devient brun, fond ensuite et produit une perle noire. Chauffé dans un petit tube fermé, il se boursoufle et abandonne un peu d'eau. Avec le borax, il produit une perle colorée faiblement par du fer ; quand on en ajoute davantage, la perle devient opaque. Il se dissout lentement dans le sel de phosphore, produit une réaction faible de fer, et laisse un squelette de silice non dissous. Il se dissout dans la soude, fond, s'étend et pénètre dans le charbon. Par la réduction, il produit des paillettes de fer. C'est un silicate cérique, tantanique et ferreux, avec des traces de chaux, de magnésie, d'alumine et d'yttria.

URANOTANTALE. — 2° L'*uranotantale* du mont Ilmen, là où il se rencontre avec l'eschynite, se présente sous forme de grains aplatis, terminés par des facettes confuses, et qui ne dépassent pas la grandeur

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 551.

d'une noisette. Sa cassure est d'un noir velouté, doué d'un éclat méta lique imparfait. Il est opaque et produit une poudre brune foncée. Il range, quant à sa dureté, entre l'apathite et le feldspath ; son poids spe cifique est 5,625. Il produit l'ignition comme la gadolinite, devie noir-brun et se fendille. Chauffé dans un tube fermé, il décrépite légè rement et produit de l'eau : il fond sur les bords en un verre noir. L borax le dissout facilement et donne une perle jaune à la flamme exte rieure, qui devient noir-verdâtre à la flamme intérieure, et tirant su le rouge pendant qu'elle est chaude : flambée, elle devient jaune-brun Le sel de phosphore le dissout facilement, et produit une perle vert clair dans la flamme extérieure et vert-émeraude dans la flamme inté rieure. Avec la soude, sur une lame de platine, on obtient la réactio du manganèse. Il est composé principalement de tantale et d'urane, pro bablement tous les deux à l'état d'oxydes inférieurs.

PEROWSKITE. — 3° La *perowskite* (d'après M. Perowski) d'Amatowski près de Slatoust, est assez rare : on ne connaît qu'un seul échantillon su lequel elle se trouve. Elle cristallise en hexaèdres, avec des faces de cli vage parallèles aux faces du cristal. Elle est grise, même noire, presque aussi éclatante que le diamant sur les faces extérieures, mais moins écla tante sur les faces de clivage. Elle raie l'apathite et est rayée par le feldspath. Son poids spécifique est 4,017.

Elle ne fond pas au chalumeau; elle se dissout dans le borax et le sel de phosphore, et donne la réaction du titane dans la flamme de réduc tion. La soude produit une scorie verdâtre, qui pénètre dans le charbon quand on rajoute de la soude; mais elle ne produit pas de paillettes métalliques à l'essai de réduction. Elle renferme de l'acide titanique et de la chaux; mais ce qu'elle renferme en outre n'a pas été déterminé.

PYRRHITE. — 4° La *pyrrhite* (de πυῤῥὸς, jaune) d'Alabaschka, près de Mursinsk, est très-rare. On la rencontre sur des cristaux de feldspath bien déterminés et jaunâtres, avec des tables hexagones blanc-rougeâtre de mica à base de lithine, avec de l'albite, du cristal de roche fumé et des topazes. Elle se présente sous forme de cristaux octaédriques de peu d'éclat et d'un jaune orange. Elle est infusible ; elle devient noire à l'endroit où la flamme la touche et colore la flamme en jaune. Elle se dissout en abondance dans le borax et le sel de phosphore, et produit une perle limpide, qui ne devient jaune-verdâtre qu'après en avoir ajouté un excès. Elle fond avec la soude, et entre dans le charbon en produisant une faible auréole blanche, qui ressemble assez bien à de l'oxyde zincique, mais sans métal réduit. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Les éléments qui la composent sont entièrement inconnus.

HYDRARGILLITE. — 5° L'*hydrargillite* d'Achmatowsk, près de Slatoust, est cristallisée. Elle se présente sous forme de prismes à six pans,

terminés par une seule face, et dont les arêtes latérales sont remplacées par les faces de l'autre prisme hexagone. Les faces du premier prisme sont perpendiculaires et faiblement rayées, les autres sont unies. Elle présente des faces de clivage parallèles à la face de terminaison. Elle est d'un blanc-rougeâtre clair. Les faces de terminaison possèdent un éclat nacré, tandis que les faces latérales ont un éclat vitreux faible : l'éclat des faces du premier prisme est surtout très-faible. Moins dure que le spath calcaire : ce dernier raie facilement les faces de terminaison, mais moins facilement les faces latérales. Au chalumeau, elle devient blanche et opaque ; elle s'effeuille sans fondre ; elle répand une lumière intense, sans colorer la flamme. Chauffée dans un tube fermé, elle produit de l'eau en abondance sans aucune réaction. On ne peut pas découvrir la présence de l'acide fluorhydrique dans le tube. Avec le borax et le sel de phosphore, elle produit facilement une perle limpide. Traitée par l'acide borique et le fer, elle ne produit pas la réaction du phosphore. Elle ne fond pas avec la soude. Avec le nitrate cobaltique elle donne une belle couleur bleue. Ce minéral paraît être un hydrate aluminique, d'où il a tiré son nom.

BARSOWITE. — 6° La *barsowite* se trouve en abondance dans de grands blocs de pierre assez tendres, qui sont parsemés dans le sable aurifère de Barsowskoy : ce minéral est accompagné de corindon bleu et de ceilanite noir-verdâtre grenue ; il a de l'analogie avec la paranthine. Il est amorphe, possède des faces de clivage ; transparent sur les bords, sa couleur est blanche, un peu nacrée ou aussi mate. Sa dureté le place entre l'apathite et le feldspath, mais il se rapproche plutôt du dernier. Son poids spécifique est 2,752.

Il fond et se réduit en un verre incolore plein de bulles. Avec le sel de phosphore, il produit un squelette de silice. Avec une petite quantité de soude, il donne une perle ; tandis qu'une plus grande quantité ne produit qu'une scorie. Les acides le gélatinisent. D'après l'analyse de M. *Varrentrapp*, il renferme :

Chaux.	15,46
Magnésie.	1,55
Alumine.	33,85
Acide silicique. . .	49,01

$$= \left.\begin{matrix} C \\ M \end{matrix}\right\} S^2 + 5AS.$$

SÉLÉNITE PLOMBIQUE. — M. *Kersten* (1) a décrit un nouveau minéral qui se compose de sélénite plombique, de la mine Friederichsglück, à Tannenglasbach, près de Hildbourghausen. Il est accompagné de séléniure cuivro-plombique de malachite et d'autres. Il est jaune de soufre ; il se présente sous forme de mamelons doués d'un aspect gras, qui donnent une raie blanche avec un corps dur. Sa cassure est fibreuse :

(1) Pogg. Ann., XXXVI, 277.

il est cassant et présente des faces de clivage dans une seule direction. Il décrépite au feu, sans donner de traces sensibles d'eau. En le chauffant au rouge dans un tube fermé, il fond en une goutte foncée et dégage du sélénium ; à une température plus élevée, il sublime de l'acide sélénieux. Traité seul sur le charbon, il fond, se réduit en scorie, et donne un grain de plomb entouré d'une auréole de sélénium. Les flux indiquent une trace de cuivre. La dissolution du minéral dans l'acide nitrique se comporte en tous points comme une dissolution de sélénite plombique, avec un petit mélange de sélénite cuivrique. Ce minéral est le premier exemple dans lequel le sélénium se trouve à l'état d'oxyde dans la nature. Il paraît provenir d'une formation postérieure, par l'oxydation du séléniure plombique.

Ce minéral se rencontre aussi dans le schlackiges kupferbraun de M. *Hausmann* qui se trouve dans la même localité. Il y est mélangé avec de l'oxyde cuivrique et de l'hydrate ferrique.

Leukophane.— M. *Tamnau* (1) a donné le nom de *leukophane* à un minéral inconnu auparavant et trouvé à Brevig, en Norwége, par M. le pasteur *Esmark*. Il possède la forme cristalline de l'apathite et se compose, d'après l'analyse de M. *Esmark*, d'acide phosphorique et d'oxyde manganeux sans fer ni chaux. On le trouve en petite quantité dans un rocher de syénite, à Aarœ, dans le voisinage de Brevig.

Érémite. — M. *Dutton* (2) a découvert un nouveau minéral dans un bloc erratique de granit albitifère trouvé près de Watertown, dans les environs de Connecticut, aux États-Unis d'Amérique. Il paraît être très-rare, car on ne l'a pas retrouvé dans des granits environnants de la même espèce. Il cristallise en petits cristaux appartenant au système monoclinique. M. *Dana* a mesuré et dessiné les cristaux. Ces derniers sont jaune brunâtre et translucides, à cassure conchoïdale. Leur poids spécifique est 3,714. Ils sont infusibles au feu du chalumeau, mais deviennent blancs et transparents. Le borax les dissout et produit un verre jaune d'ambre ; lorsqu'on le flambe, il devient opaque et d'un blanc jaunâtre. Il produit la réaction de l'acide fluorhydrique. M. *Shepard* le considère comme étant un fluotitanate ; mais, comme on ne connaît pas encore de fossile de cette composition, et que la présence du titane ne peut pas se découvrir, il serait plus probable de supposer qu'il renferme du fluorure de cérium qui se trouve dans le granit albitifère.

Kobellite. — M. *Setterberg* (3) a analysé un minéral inconnu, des mines de cobalt d'Hvena, où il se trouve en assez grande quantité dans les mines de Kofall et de Galt. Il lui a donné le nom de *kobellite* en

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 504.
(2) Ibid., XLVI, 645.
(3) K. V. Acad. Handlingar, 1839, p. 188.

honneur de M. *de Kobell*. Il a l'aspect du sulfure antimonique, mais est plus éclatant. Il possède une cassure rayonnée, peu de dureté, et donne une raie noire ainsi qu'une poudre de la même couleur. Sa pesanteur spécifique est entre 6,29 et 6,52. Exposé au chalumeau, il fond et produit un dépôt jaune sur le charbon ; il se volatilise en grande partie et laisse un petit grain métallique. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il renferme 12,70 de sulfure antimonique, 46,56 de sulfure plombique, 33,18 de sulfure bismuthique, 4,72 de sulfure ferreux Fe S, 1,08 de sulfure cuivreux, 1,45 de gangue ; la perte, dans l'analyse, était de 0,51.

Ces résultats correspondent à la formule $3\,Fe\,S, 2\,Sb^2\,S^3 + 12\,Pb\,S\,Bi\,S$. Il s'est assuré que le fer que ce minéral renferme n'est pas un mélange accidentel en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique bouillant et précipitant par l'hydrogène sulfuré ; le fer reste dans la dissolution, mais le précipité ne se redissout plus dans l'acide chlorhydrique.

GÉOCRONITE. — M. *L. Svanberg* (1) a analysé un minéral qui se rencontre dans la mine d'argent de Scala (Dalécarlie), au Forgschakt et à Knuts-ort, et qu'on avait confondu, jusqu'à présent, avec le weissgültigerz. Il est amorphe sans clivage ; sa cassure est, dans une direction, lamellaire, et, dans l'autre, grenue et écailleuse. Il est gris de plomb et possède l'éclat métallique. Sa dureté le place entre le mica et le spath calcaire. Son poids spécifique est 5,88. Exposé au chalumeau, il fond facilement en présentant les réactions de l'antimoine, de l'arsenic et du plomb. Il renferme, d'après son analyse, 66,452 de plomb, 1,514 de cuivre, 0,417 de fer, 0,111 de zinc, 9,576 d'antimoine, 4,695 d'arsenic, 16,262 de soufre, et des traces d'argent et de bismuth. Sa formule est :

$$5\,Pb\,S \left\{ \begin{array}{l} Sb^2\,S^3 \\ As^2\,S^3 \end{array} \right.$$

Il présente, par conséquent, un nouveau degré de saturation entre le sulfure plombique et ses sulfides ; nous connaissions auparavant des combinaisons avec cinq degrés de saturation différents et dont nous parlerons plus bas. M. *Svanberg* l'a appelé *géocronite* de γη, la terre, dont le symbole représentait autrefois l'antimoine, et de χρονος, Saturne, dont le symbole représentait le plomb chez les anciens chimistes.

HYDROPHITE. — M. *Svanberg* a également analysé une espèce de serpentine verte qui se rencontre à Taberg, en Smoland, et dans laquelle M. *Lagerhjelm* a découvert la présence du vanadium au chalumeau. Ce minéral est amorphe, tendre, à cassure inégale, d'une couleur vert de montagne et d'un poids spécifique de 2,65. Exposé au chalumeau, il donne de l'eau, mais ne fond pas. Il renferme 36,195 d'acide silicique,

(1) K. V. Acad. Handlingar, 1839, p. 184.

22,729 d'oxyde ferreux, 1,66 d'oxyde manganeux, 21,082 de magnésie, 2,895 d'alumine, 0,115 d'acide vanadique, et 16,080 d'eau. Sa formule est, par conséquent,

$$\left.\begin{matrix} M \\ F \end{matrix}\right\} S^2 + 2 \left.\begin{matrix} M \\ F \end{matrix}\right\} S + 5\, Aq = \left.\begin{matrix} M^5 \\ F^5 \end{matrix}\right\} S^4 + 5\, Aq.$$

Il lui a donné le nom d'hydrophite (de ophite, le nom de la serpentine, et ὕδωρ, eau).

Piérophylle. — M. *Adolphe Svanberg* (1) a décrit et analysé un minéral très-rare qui se rencontre à Sala et analogue à la serpentine. Il l'a appelé *piérophylle*. Ce minéral est amorphe, à texture feuilletée et a l'apparence cristalline ; mais les faces de ses cristaux ne sont autre chose que les faces d'après lesquelles les lamelles se laissent cliver. Il est gris-verdâtre foncé ; sa dureté le place entre le spath calcaire et le mica. Son poids spécifique est 2,75. Au chalumeau, il donne de l'eau sans fondre. Il est composé de :

Acide silicique. . .	49,80	
Magnésie	30,10	
Acide ferreux. . .	6,86	
Chaux.	0,78	
Alumine.	1,11	
Eau.	9,83	
Manganèse.	»	une trace.

Ce qui conduit à la formule $5 \left.\begin{matrix} M \\ F \end{matrix}\right\} S^2 + 2\, Aq.$

Haydénite et beaumontite. — M. *Levi* (2) a décrit deux minéraux du nord de l'Amérique qui sont entièrement inconnus quant à leur composition. La *haydénite* a été découverte par M. *Hayden* et a été nommée ainsi par M. *Cleaveland*. On trouve ce minéral dans le gneis, près de Baltimore. Il se présente sous forme de petits prismes obliques à base rhombe, dont l'inclinaison des faces latérales est de 98° 22', et celle de ces dernières sur les faces de terminaison de 96° 5'. Il possède une couleur jaune-brunâtre ou jaune-verdâtre. Les cristaux sont souvent recouverts d'une couche d'hydrate ferrique qu'on peut éloigner en les raclant. Les faces de clivage sont distinctes et parallèles aux faces latérales. Sa dureté se rapproche de celle du spath fluor. Il fond difficilement et se réduit en un émail jaune. Les acides le décomposent en lui conservant sa forme. Sur le même échantillon se trouve un autre minéral que M. *Levi* a appelé *beaumontite*. Celui-ci se présente sous forme de petits cristaux doués de l'éclat de la nacre de perle ; ce sont des prismes

(1) K. V. Acad. Handlingar, 1839, p. 95.
(2) L'Institut, 1839, n° 313, p. 455.

à base carrée terminés par des pyramides surbaissées qui font un angle de 132° 20' avec les côtés. Les faces de clivage sont parallèles aux faces latérales. Il est d'un blanc-jaunâtre translucide ; il raye l'haydénite et se rapproche de l'apathite par sa dureté.

Minéraux connus non oxydés, pyrite magnétique. — M. *Plattner* (1) a fait l'analyse de pyrites magnétiques de Congkonas do Campo, en Brésil, et de Fahlun. Tous les deux ont donné des résultats conformes avec la formule de ce minéral 6 Fe S Fe S^2, ou plutôt $Fe^2 S^3$ + 5 Fe S. On obtint le même résultat avec l'un et l'autre en les chauffant dans un courant d'hydrogène qui enlève la moitié du soufre dans Fe S^2.

Buntkupfererz. — Il a aussi analysé les buntkupfererz de différentes localités. Il a décomposé le minéral soit par l'eau régale, soit par un courant d'hydrogène et à une température élevée. Aucun de ces sulfures ne se laissait ramener à l'état de métal par l'hydrogène, mais à l'état de Fe S et Cu^2 S ; cependant on apercevait çà et là des points de cuivre métallique et l'hydrogène déposait une rosée d'eau, ce qui fit connaître que le minéral renferme des traces d'oxyde cuivrique qui n'y entre que comme mélange accidentel.

1. De petits cristaux de pyrite de cuivre de Condorra-Mine, près de Camborne, dans le Cornwall, produisirent :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Soufre . .	26,238	6	28,3
Cuivre . .	56,763	6	55,8
Fer. . . .	14,843	2	15,9

ce qui conduit à la formule 3 Cu^2 S $Fe^2 S^3$. Il diffère, par conséquent, du pyrite de cuivre jaune qui est représenté par Cu^2 S $Fe^2 S^3$ en ce qu'il renferme 2 atomes de Cu^2 S de plus.

M. *Varrentrapp* (2) a aussi analysé un buntkupfererz, mais d'une localité inconnue, qui lui a fourni 26,981 de soufre, 58,199 de cuivre, et 14,849 de fer, ce qui correspond à la même formule à un petit excès de Cu^2 S près qui n'en fait partie que comme mélange accidentel.

2. De la mine de Woitski près de la mer Blanche. Il est amorphe, renferme 25,033 de soufre, 63,029 de cuivre, 11,565 de fer, et se rapproche de la formule 3 Cu^2 S $Fe^2 S^3$.

3. De Mortanberg en Dalécarlie. Il est amorphe et renferme dans du schiste chloriteux 25,804 de soufre, 56,101 de cuivre, 17,362 de fer, ce qui correspond à la formule 7 Cu S + (3 Fe S $Fe^2 S^3$) ou 4 Cu S $Fe^2 S^3$ + 3 Cu S Fe S, mais il renferme de l'oxyde cuivrique à l'état de mélange.

4. De Eisleben. Il constitue le minerai principal des usines de cuivre

(1) Pogg. Ann., XLVII, 370.
(2) Ibid., p. 372.

de Mansfeld. Il renferme 22,648 de soufre, 69,726 de cuivre, 7,539 de fer, d'après la formule 4 Cu S Fe S.

5. De Sangershausen. Il est amorphe et se trouve dans des schistes marneux bituminifères: 22,584 de soufre, 71,002 de cuivre, 6,406 de fer = 3 Cu S Fe S.

Ces analyses montrent que le buntkupfererz peut présenter plusieurs compositions différentes; que celui qui est cristallisé est probablement toujours la combinaison 3 Cu S Fe^2 S^3 et que Cu^2 S peut non-seulement se combiner en plusieurs proportions avec Fe^2 S^3, mais aussi avec Fe S.

BOULANGERITE. — M. *Hausmann* (1) a décrit et MM. *Bromeis* et *Bruel* (2) ont analysé une boulangerite de Nertschinsk de la mine Starosserentui. Il possède la formule ordinaire 3 Pb S Sb^2 S^3. M. *Rammelsberg* a trouvé le même minéral à Ober-Lahr dans le Sayn Altenkirchen. Ainsi, en comptant le minéral de Sala, examiné par M. *L. Svanberg*, il n'existe pas moins de 6 combinaisons différentes entre l'hyposulfide antimonieux et le sulfude de plomb; savoir:

Pb S Sb^2 S^3	Zinkenite,
3 Pb S Sb^2 S^3 + Pb S	Plagionite,
2 Pb S Sb^2 S^3 + Pb S	Samesonite,
Pb S Sb^2 S^3 + Pb S	Federerz,
Pb S Sb^2 S^3 + 2 Pb S	Boulangerite,
Pb S Sb^2 S^3 + 4 Pb S	Géocronite.

HYPOSULFANTIMONITE PLOMBIQUE SÉLÉNIFÈRE. — M. *Heller* (3) mentionne un minéral appartenant aux combinaisons précédentes, trouvé près de Przibram en Bohême; d'après ses analyses, il renferme, outre le soufre, encore du sélénium. On ne connaît du reste pas de détails sur ce minéral, qui cristallise dans le système régulier, ni de données précises sur les proportions relatives des éléments qui le composent.

SCHILFGLASERZ. — M. *Hausmann* (4) a donné une description minéralogique du *schilfglaserz*, et M. *Wœhler* l'a analysé: c'est le nom allemand d'un minerai d'argent. Il cristallise en prismes à six pans terminés par une seule face ou par deux faces, dont M. *Hausmann* a mesuré l'inclinaison. Il forme plutôt un prisme quadrangulaire oblique dont l'inclinaison des côtés est de 91° 89, et dont deux des arêtes opposées sont remplacées par des faces qui font avec les faces du biseau un angle de 146°. Il est gris d'acier ou gris de plomb, opaque et doué de l'éclat métallique. Les faces de clivage ne sont pas distinctes, sa cassure est moitié conchoïdale, moitié inégale. Son poids spécifique est 6,194, sa

(1) Pogg. Ann., XLVI, 281.
(2) Ibid., XLVIII, 550.
(3) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, 1839, II, 188.
(4) Pogg. Ann., XLVI, 146.

lureté est entre 2 et 2,5 d'après l'échelle de M. *Mohs*. Il est peu cassant. \u chalumeau, il donne les réactions du soufre, de l'antimoine, du)lomb et de l'argent.

M. *Wœhler* observe, à cette occasion, que les hyposulfantimonites nétalliques se décomposent complétement dans un courant d'hydrogène, urtout lorsque la chaleur est suffisante pour les maintenir à l'état liquide. L'affinité de l'antimoine pour le métal leur fait perdre tout leur oufre qui s'échappe avec l'hydrogène sous forme d'hydrogène sulfuré. .e même cas se présente avec des sulfarsénites métalliques, avec ceux au noins qui possèdent une faible affinité. Une fois qu'on s'est débarrassé lu soufre de cette manière, il ne reste qu'à oxyder les métaux et les séarer par la voie ordinaire. La composition de ce minéral correspond à ı formule $2\,(3\,Pb\,Sb^2\,S^3 + 3\,Ag\,S\,Sb^2\,S^3) + (2\,Ag\,S\,Sb^2\,S^3 + Pb\,S$ $b^2\,S^3$).

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Argent.	22,93	5	23,05
Plomb	30,27	7	30,91
Antimoine . . .	27,38	5	27,50
Soufre	18,74	27	18,52

Il renferme en outre des traces de cuivre et de fer. La composition la lus probable de ce minéral serait de le supposer formé de la réunion es trois combinaisons :

$$Pb\,S\,Sb^2\,S^3 + Pb\,S$$
$$2\;Pb\,S\,Sb^2\,S^3 + 3\;Pb\,S$$
$$2\;Ag\,S\,Sb^2\,S^3 + 3\;Ag\,S.$$

SÉLÉNIURE MERCURIQUE. — M. *H. Rose* (1) a donné les détails de)n analyse du séléniure mercurique du Mexique, dont il a été question ans le Rapport précédent (p. 286 éd. s.). Il le décomposa par le ılore qui chassa le soufre en donnant naissance à du chlorure mercuriue, de l'acide sélénique et de l'acide sulfurique. Il précipita les deux ides par du chlorure barytique, et calcina le précipité dans un courant l'hydrogène qui ramena le séléniate barytique à l'état de séléniure baryique dont on sépara le sulfate barytique par un acide. Ce minéral renerme 81,33 de mercure, 10,30 de soufre et 6,49 de sélénium $= Hg\,Se$ $+ 4\,Hg\,S$, ou bien sur 100 parties, 24 de séléniure mercurique, et 76 e sulfure mercurique.

SÉLÉNIURE CUIVRO-PLOMBIQUE. — M. *Kersten* (2) a examiné queles séleniures de Tannenglasbach, près de Hildbourgshausen, qui s'y ouvent avec le sélénite plombique mentionné plus haut.

L'un d'eux est composé de $2\,Pb\,Se + Cu\,Se$; son poids spécifique est

(1) Poggendorffs Ann., XLVI, 315.
(2) Ibid., 265.

6,96 — 7,04. L'autre a une couleur grise plutôt rougeâtre et renferme deux fois autant de séléniure plombique = 4 Pb Se + Cu Se. Nous connaissons donc actuellement trois combinaisons différentes de ces séléniures, savoir : Cu Se + Pb Se de Tilkerode au Hartz, Cu Se + 2 Pb Se de la même localité et de Tannenglasbach, et Cu Se + 4 Pb Se de Tannenglasbach.

Arséniure de cobalt. — M. *Warrentrapp* (1) a analysé une mine de cobalt amorphe de Tunaberg, qui n'est pas du cobalt gris comme la mine cristallisée, mais bien un cobalt arsénical = Co As qui renferme 69,459 d'arsenic, 25,44 de cobalt, 4,925 de fer et 0,900 de soufre.

Minéraux oxydés, silicates, silicate calcaire d'Édelforss. — M. *W. de Hisinger* (2) a analysé un silicate calcaire amorphe qui forme une couche particulière à la mine d'or d'Édelforss en Smoland. Il est blanc ou blanc-grisâtre, opaque, à cassure grenue, brillante et par places rayonnée, et ne fait pas feu sous le briquet. Son poids spécifique est 2,584. Il ne renferme pas d'eau. Au chalumeau, il fond en une perle claire et incolore. Avec le sel de phosphore, il produit un squelette de silice et donne un verre opaque avec la soude.

L'analyse a fourni 57,75 de silice, 30,16 de chaux, 4,75 de magnésie, 5,75 d'alumine, 1,00 d'oxyde ferrique, 0,65 d'oxyde manganique; le minéral est donc composé de CS^3 mélangé avec un silicate

$$\left.\begin{matrix} M \\ F \end{matrix}\right\} S + AS$$

qui entre comme corps étranger.

Écume de mer. — M. *Eisenach* (3) a analysé l'écume de mer orientale dans le laboratoire de M. *Doebereiner*. Il l'a trouvée composée d'après la formule $MS^3 + 2\,Aq$, ce qui y suppose 1 atome d'eau de plus que *Lychnell* n'en a trouvé (Rapport 1827, p. 140, éd. s.). M. *Dœbereiner* a fait de l'écume de mer artificielle en précipitant une dissolution aqueuse de $Si\,O^3\,KO$ par du sulfate magnésique. On obtient un magma gélatineux qu'on lave, et qui, en séchant, produit une masse compacte qui possède assez bien la consistance de l'écume de mer naturelle et se laisse travailler comme elle. M. *Dœbereiner* recommande de se procurer des boules de cette écume artificielle mêlée avec du chlorure platinico-ammonique, et de les chauffer à une température exactement nécessaire pour réduire le platine et chasser le sel ammoniac. Selon lui, ces boules sont à préférer aux boules d'argile préparées de la même manière, pour condenser l'oxygène et l'hydrogène, en ce qu'elles condensent plus fortement sans enflammer le gaz.

(1) Poggendorffs Ann., XLVIII, 505.
(2) K. Vet. Acad. Handlingar, 1838, p. 191.
(3) Journ. für pract. Chemie, XVII, 157.

Miloschine. — M. *Kersten* (1) a analysé le minéral que nous avons mentionné dans le Rapport précédent (p. 280, éd. s.), sous le nom de miloschine ou serbiane. C'est une argile vert d'eau dont le poids spécifique est 2,131. L'eau exerce sur ce minéral la même action que sur l'argile; il se compose de silice, 27,5; d'alumine, 45,01; d'oxyde chrômique, 3,61; de chaux, 0,30; de magnésie, 0,20; d'eau, 23,30, avec trace d'oxyde ferrique.

$$\left.\begin{matrix} A^3 \\ Cr^3 \end{matrix}\right\} S^2 + 3\,Aq.$$

M. *Kersten* (2) a aussi analysé la walkouskorse (Rapport 1834, p. 200, éd. s.), et l'a trouvée composée de silice, 37,01; d'oxyde chrômique, 7,93; d'oxyde ferrique, 10,43; d'alumine, 6,47; de magnésie, 1,91; d'oxyde manganique, 1,66; d'oxyde plombique, 1,07; d'eau, 21,4, et une trace de potasse. Il en calcule la formule :

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ A^2 \\ F^2 \end{matrix}\right\} S^3 + 2\,Aq.$$

Argile a porcelaine. — M. *Steinberg* (3) a analysé les terres à porcelaine de Halle, qui sont des silicates aluminiques hydratés. Les quantités relatives des éléments sont variables, ainsi de 27 d'alumine à 60 de silice à 33 d'alumine et 52 de silice. Il paraît qu'elles se composent de mélanges mécaniques de $A^2\ S^3$ (= $Al^2\ O^3$, 3 S O^3 + Al^2 ...) avec A S^3 (= $Al^2\ O^3$ 3 Si O^3). La quantité d'eau se maintient entre 10 et 11 p. 100.

Terre de pipe. — M. *Jackson* (4) a analysé sous le nom de catlinite (d'après M. Catlin) une terre de pipe du *coteau du Prairie* dans l'Amérique septentrionale. Elle se compose de silice, 48,2; d'alumine, 28,2; de magnésie, 6,0; d'oxyde ferrique, 5,0; d'oxyde manganique, 0,6; et de carbonate calcique, 2,6.

La cuboite est de l'analcine. — M. *G. Rose* (5) a montré que le minéral du mont Aimant (Magnetberg) à Blagodat dans l'Ural, que M. *Meuge* prenait pour de la sodalite et que M. *Breithaupt* a décrit sous le nom de cuboite comme un minéral nouveau, n'est autre chose que de l'analcine. M. *Henry* a confirmé cette assertion par l'analyse qu'il a faite de ce minéral dans le laboratoire de M. *H. Rose*.

La comptonite est de la thompsonite. — M. *Rammelsberg* (6)

(1) Pogg. Ann., XLVII, 485.
(2) Ibid., p. 489.
(3) Journ. für pr. Chemie, XVI, 51.
(4) Silliman's American Journal, XXXV, 388.
(5) Pogg. Ann., XXXVI, 264.
(6) Ibid., 287.

a analysé la comptonite et a montré qu'elle est identique avec la thompsonite.

ZÉOLITHE DE STOLPEN. — M. *Rammelsberg* (1) a analysé un zéolithe amorphe d'un rose pâle qui remplit les interstices que forment les colonnes de basalte à Stolpen. Il renferme de la silice, 45,922 ; de l'alumine, 22,145 ; de la chaux, 5,902 ; de l'eau, 25,86, et des traces d'oxyde ferrique et de magnésie. Ces résultats s'accordent, mais pas d'une manière tout à fait satisfaisante, avec la formule $C\,S^6 + 9\,A\,S^2 + 24\,Aq$. La couleur rose semble indiquer une petite quantité d'oxyde manganique qui a échappé et qui est substitué à de l'alumine. Ce minéral est probablement un mélange d'un silicate aluminique hydraté avec un zéolithe calcaire.

DANBURITE. — M. *Shepard* (2) a décrit un minéral de Danbury dans le Connecticut dans les États-Unis d'Amérique, qui se trouve dans des cavités dans des roches. Il est jaune de miel, doué de l'éclat vitreux et cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui se délitent facilement. Son poids spécifique est 2,83. Il renferme de la silice, 56,00 ; de la chaux, 28,33 ; de l'alumine, 1,70 ; de la potasse peut-être mêlée avec de la soude, 5,12 ; et de l'eau, 8,00. La combinaison principale est probablement $C\,S^3 + Aq$. On ne peut pas déterminer le rôle que joue l'alcali dans cette combinaison. Il l'a appelé *danburite*.

MÉSOLE. — M. *W. de Hisinger* (3) a analysé la zéolithe qui remplit les cavités bulleuses du basalte d'Annaklef en Scanie. Il renferme 41,517 de silice, 26,804 d'alumine, 8,071 de chaux, 10,806 de soude, 11,792 d'eau

$$= (N\,S^2 + 3\,A\,S) + (C\,S^2 + 3\,A\,S) + 4\,Aq.$$

M. *Hisinger* compare ce minéral avec le mésole dont la formule est

$$(N\,S^2 + 3\,A\,S) + 2\,(C\,S^2 + 3\,A\,S) + 8\,Aq.$$

VALENCIANITE ET MICROCHICE. — Deux espèces de minéraux décrites comme nouvelles par M. *Breithaupt*, ont eu le sort qu'auront aussi un grand nombre de ses nouvelles espèces. M. *Plattner* (4) a analysé la valencianite et M. *Ewreinoff* (5) la microchice, tous deux dans le laboratoire de M. *H. Rose*, et ils ont montré que ces deux minéraux n'étaient autre chose que du feldspath.

FELDSPATH AVENTURINE. — M. *Fiedler* (6) a découvert le gisement du feldspath aventurine en Sibérie. Il s'y trouve dans des filons qui

(1) Pogg. Ann., XXXVII, 180.
(2) Silliman's Americ. Journ. of science, XXXVI, 137.
(3) K. Vet. Acad. Handlingar, 1838, p. 189.
(4) Pogg. Ann., XLVI, 299.
(5) Ibid., XLVII, 196.
(6) Ibid., 189.

pénètrent des masses basaltiques près de la rivière Solenga, sur le bord du chemin entre Werchæ-Udinsk et Irkutsk. Auparavant on ne l'avait trouvé que comme caillou roulé sur les bords de cette rivière.

Éléolithe. — M. *Scheerer* (1) a analysé l'éléolithe de Brevig en Norwége et M. *Bromeis* (2) celui du mont Ilmen. Leurs analyses ont fourni :

	Scheerer.	Bromeis.
Silice.	44,45	42,42
Alumine.	31,92	34,06
Soude.	15,71	15,13
Potasse.	5,17	6,43
Chaux.	0,28	0,33
Magnésie.		0,61
Oxyde ferrique.	1,10	
Eau.	2,07	0,92
	100,70	99,90

L'éléolithe du mont Ilmen renferme une trace d'oxyde ferrique et de chlore. M. *Scheerer* en déduit la formule.

$$\left.\begin{matrix}N\\K\end{matrix}\right\} S^{1\ 1/2} + 3\,A\,S$$

M. *Bromeis*, de son côté, a montré que cette formule ne répond point aux résultats trouvés par l'expérience, que l'alcali est en quantité plus faible que la formule ne l'exprime, tandis que la formule admise auparavant

$$\left.\begin{matrix}N\\K\end{matrix}\right\} S + 3\,A\,S$$

s'accorde parfaitement avec l'analyse.

Andalousite et chiastolithe. — M. *Bunsen* (3) a analysé l'andalousite et la chiastolithe. Il a choisi les cristaux les plus purs de l'andalousite de Lisens qui forment de petits prismes rhomboédriques dont les angles des faces latérales sont de 88° 40' et 91° 20'. Ils se laissent cliver parallèlement aux faces latérales; la cassure est écailleuse, anguleuse et possède un éclat vitreux; les faces de clivage ont l'éclat du diamant. Ils ont une couleur rose fleur de pêcher, ils sont translucides sur les bords quand ils sont suffisamment minces; infusibles. Leur poids spécifique est de 3,1458; la dureté 7,5.

La chiastolithe de Lancastre cristallise en prismes dont les côtés latéraux font entre eux un angle de 89° 33' et de 90° 20'. Ils ne se distinguent, du reste, des premiers qu'en ce qu'ils renferment dans leur

(1) Pogg. Ann., XLVI, 291.
(2) Ibid., XLVIII, 577.
(3) Ibid., XLVII, 186.

centre une croix noire. Les morceaux qui ont servi à l'analyse étaient dépourvus de ce mélange étranger de schiste alumineux. L'analyse montra que ce minéral ne renferme pas d'alcali, et qu'ils possèdent l'un et l'autre la même composition.

	Andal.	Chiast.
Silice.	40,17	39,09
Alumine.	58,62	58,56
Acide manganique.	0,51	0,53
Chaux.	0,28	0,21
Substance volatile. . . . ?		0,99
	99,58	99,38

$= Al^2 O^3 Si^3 O^3 + 3 Al^2 O^3 = A^4 S^3$.

Pétalite et triphane. — M. *Hagen* (1) a analysé la pétalite et le triphane d'Utœ, et y a trouvé une quantité notable de soude.

	Pétalite.	Spodumen.
Silice.	77,812	66,136
Alumine.	17,194	27,024
Lithine.	2,692	3,836
Soude.	2,302	2,683
Oxyde ferrique.		0,321
	100,000	100,000

M. *Hagen* calcule de là pour la pétalite la formule $3 Na O, 4 Si O^3 + 3 (3 Li O\ 4 Si O^3) + 15 Al^2 O^3\ 4 Si O^3$, et pour le triphane la formule $Na O\ Si O^3 + 3 L\ Si O^3 + 6 Al^2 O^3$. En apportant plus de rigueur dans le calcul de ces formules, on ne tarde pas à reconnaître que ces minéraux ne renferment pas un nombre relatif entier d'atomes d'alcali, mais que l'un remplace l'autre dans un rapport indéterminé, de sorte qu'on peut ramener les formules à cette simple expression en formules minéralogiques (que je préfère constamment aux formules chimiques quand il s'agit de silicates, parce qu'un simple coup d'œil vous fait connaître les rapports qui existent entre les éléments) :

$$\left.\begin{matrix} L \\ N \end{matrix}\right\} S^4 + 4 A S^4$$

pour la pétalite, et

$$\left.\begin{matrix} L \\ N \end{matrix}\right\} S^4 + 4 A S^2$$

pour le triphane; on voit qu'ils ne diffèrent que par la quantité de silice du dernier terme. On pourrait faire une objection contre la capacité de saturation de l'acide silicique qui est plus grande dans ce cas qu'à l'or-

(1) Pogg. Ann., XLVIII.

linaire ; cependant cette objection est atténuée par un exemple anaogue, moins ordinaire mais parfaitement constaté, que présente l'acide orique dans le boracite.

M. *Hagex* a en outre analysé le triphane de Sterling dans le Massahussets, et celui de Radschinsk en Tyrol ; tous deux ont une composition ui s'accorde avec celle du précédent.

M. *Regnault* (1) a analysé le triphane d'Utœ et l'a trouvé composé le : silice, 65,50 ; alumine, 25,54 ; oxyde ferreux, 2,85 ; et lithine, 6,76 ; l'où il déduit la formule :

$$\left.\begin{matrix} L\,O \\ Fe\,O \end{matrix}\right\} Si\,O^3 + Al^2\,O^3\ 2\,Si\,O^3$$

Cette formule est une nouvelle preuve des fautes qu'on peut commettre quand dans les analyses on néglige d'examiner les éléments qu'on pesés pour s'assurer s'ils sont parfaitement purs.

ÉPIDOTE. — M. *Sobrero* (2) a montré que l'épidote manganésifère du iémont renferme de l'étain, et que l'oxyde manganique qui se trouve ans la même localité en renferme aussi ; il s'en est convaincu en soumettant à un essai au chalumeau la substance sur laquelle il avait des outes. Il a ensuite étendu ses recherches, dans mon laboratoire, sur es épidotes de Scandinavie ; il a trouvé de l'étain dans tous ces épiotes, et particulièrement dans l'épidote de Orrijarfoi en Finlande, où il entre presque pour 1 p. 100. Il a, en outre, analysé l'épidote manganéfère du Piémont, dans le but de déterminer le rôle que le manganèse oue dans la combinaison ; s'il remplace la chaux sous forme d'oxyde anganeux, ou l'alumine sous forme d'oxyde manganique. Il mit en idence, au moyen de l'acide fluorhydrique, d'après la méthode inquée plus haut, que cet épidote renferme du silicate manganique ui remplace la moitié du silicate aluminique. L'analyse a fourni : silice, 7,86 ; chaux ; 13,42 ; oxyde manganeux, 4,824 ; oxyde ferreux, 7,41 ; umine, 16,30 ; oxyde manganique, 18,96 ; oxyde stannique souillé par n peu de cuivre, 0,40 ; ce qui conduit à la formule :

$$\left.\begin{matrix} C \\ F \\ Mn \end{matrix}\right\} S + 2 \left.\begin{matrix} A \\ Mn \end{matrix}\right\} S$$

Je ferai remarquer que la chaux et l'alumine entrent dans cet épidote ans le même rapport que dans l'épidote ordinaire ; l'épidote du Piémont enferme par conséquent un autre épidote dont la formule est :

$$\left.\begin{matrix} F \\ Mn \end{matrix}\right\} S + 2\,Mn\,S$$

(1) Ann. des mines, 1839, III, 380.

(2) Memorie della R. Acad. delle scienze di Torino, t. XXXVIII, p. 23.

Colophonite. — M. *Richardson* (1) a analysé la colophonite de Norwége et l'a trouvée composée de : silice, 37,6; alumine, 14,4; oxydes ferrique et manganique, 13,55; magnésie, 6,55; chaux, 27 8, avec une perte de 1,0. Cette composition s'accorde parfaitement avec la formule du grenat :

$$\left.\begin{matrix} C \\ M \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} A \\ F \\ Mn \end{matrix}\right\} S$$

Égirine. — M. le pasteur *Esmark* découvrit, il y a quelques années, un minéral sur les rochers de Siénite, près de Brevig, auquel il donna le nom d'*égirine*, d'après le dieu de la mer Égir, parce qu'il le rencontra d'abord au bord de la mer. Il possède l'extérieur d'un amphibole. M. *Tamnau* (2) a montré que sous le microscope on découvre de petits points noirs métalliques qu'il supposait être de l'oxyde de fer magnétique ou de la thorite M. *Plantamour*, en examinant ce minéral de plus près, a trouvé que ces points métalliques sont du fer titané, que le minéral renferme de la potasse et de la soude, et qu il appartient à l'espèce que M *de Kobell* appelle *arfwedsonite,* espèce d'amphibole dans laquelle la chaux et la magnésie sont remplacées pour la plus grande partie par de l'alcali (Rapp. 1838, p. 294, éd. s.).

Chlorite. — MM. *de Kobell* (3) et *Warrentrapp* (4) ont analysé la chlorite M. *de Kobell* a divisé les chlorites en deux groupes; il appelle l'un d'eux chlorite et l'autre *ripidolithe* (de ῥιπίς, éventail). Le prototype du premier est la chlorite de Greiner dans le Zillerthal et de Rauris; celui du second est la chlorite de Schwartzenstein dans le Zillerthal et d'Achmatowsk en Siberie. Voici les resultats des analyses de ces deux espèces différentes :

1° Chlorite.	V. K. Greiner.	V. K. Rauris.	V. Saint-Gothard.
Silice.	27,32	26,06	25 367
Alumine.	20,69	18,47	18,496
Magnésie.	24 89	14,69	17,086
Oxyde ferreux. . .	15.23	26,87	28,788
Oxyde manganeux. .	0,47	0,62	»»
Eau.	12,00	10,45	8,958
Non décomposé. . .	»»	2,24	»»
	100,00	99,40	98,698

(1) Journ. für pr. Chemie, XVIII, 187.

(2) Pogg. Ann., XLVII, 500.

(3) Journ. für pr. Chemie, XVI, 470.

(4) Pogg. Ann., XXXVIII, 185.

2° Ripidolithe.	V. K. Schwartz.	V. K. Achmat.	V. Achmat.
Silice.	32,68	31,14	30,376
Alumine.	14 57	17,14	16,966
Magnésie.	33,11	34,40	33,972
Oxyde ferreux. . .	5,97	5,85	4,374
Oxyde manganeux. .	0,28	0,53	»»
Eau.	12,10	12,20	12,632
Non décomposé. . .	1,02	0,85	»»
	99,73	100,11	98,320

M. *de Kobell,* partant de ces résultats, calcule pour la chlorite la formule

$$M\,A^3 + 3 \left.\begin{matrix}M\\F\end{matrix}\right\}\, S^{1\,1/2} + 3\,Aq.$$

et pour la ripidolithe la formule

$$M\,S^3 + 3 \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\}\, S + 4\,M\,Aq.$$

M. *Varrentrapp* calcule pour la première la formule

$$M\,S + A\,S + 3\,M\,Aq$$

Il est évident que ces analyses se confirment mutuellement, et que le résultat de l'une se laisse aussi déduire de l'autre. L'analogie de ces minéraux suppose une analogie dans les combinaisons bina res qui les constituent. Il faudrait par conséquent, quand on établit leurs formules, tâcher de grouper leurs éléments d'une manière analogue. En calculant les quantités d'oxygène d'après les analyses de M. *Varrentrapp,* de telle manière que l'on réunisse celui de la magnésie et celui de l'oxyde ferreux, les multiples de l'oxygène, dans les éléments de la chlorite, deviennent dans $S = 6$, dans $A = 3$, dans $M + f = 6$, et dans $Aq = 5$. Pour la ripidolithe on aura dans $S = 6$, dans $A = 3$, dans $M + f = 5$, et dans $Aq = 4$; et si au lieu de $\left.\begin{matrix}M\\F\end{matrix}\right\}$ nous écrivons M, nous aurons :

$$\text{Chlorite} = M^2\,A^3 + 2\,M^2\,S^3 + 5\,Aq.$$
$$\text{Ripidolithe} = MA^3 + 2\,M^2\,S^3 + 4\,Aq.$$

Dans la seconde formule $M + f$ est remplacé par 1 atome d'eau. MM. *de Kobell* et *Varrentrapp* déclarent tous deux qu'aucune chlorite soumise à leur examen n'a renfermé de fluor.

MICA. — M. *L. Svanberg* (1) a analysé différentes espèces de mica et a

(1) K. Vet. Acad. Handlingar fœr 1839, p. 155.

apporté un soin particulier à la détermination du fluor. Les résultats de ses analyses sont rassemblés dans le tableau qui suit.

ÉLÉMENTS.	Pargas en Finlande.	Brodbo près de Fahlun.	Taberg en Wermland.	Sala, chl'orite à grosses lames.	Rosendal près de Stockholm.	Abborfars en Finlande.	Ivikèn en Dalécarlie.	Brotstad près de Sala. Pihlite.
Silice..........	42.585	47.973	35.759	42.464	44.407	39.446	71.167	63.684
Alumine....	21.677	31.690	13.034	12.862	16.856	9.270	13.305	25.116
Oxyde ferrique.	10.394	5.367	»	»	»	35.781	4.977	3.012
Oxyde ferreux..	»	»	6.342	7.105	20.710	1.449	»	»
Magnésie.......	10.268	»	29.272	25.388	11.259	3.288	4.661	1.523
Oxyde manganique........	»	1.674	»	»	»	»	»	»
Oxyde manganeux.........	0.752	»	1.643	1.063	0.457	2.573	»	»
Chaux...... ..	0.257	»	»	»	0.901	0.310	»	»
Potasse........	8.452	8.312	2.068	6.031	4.050	5.063	3.528	3.763
Eau............	3.350	3.316	11.764	3.170	1.131	1.831	1.292	2.388
Fluor..........	0.509	0.719	0.643	0.619	0.411	0.292	0.571	0.840
Calcium........	0.557	Al^3 0.351	»	0.102	0.431	0.320	0.626	»
Magnésium.....	»	»	0.458	0.356	»	»	»	Mn. 1.245
	98.801	99.402	100.665	99.160	101.603	99.587	100.127	100.957

Il est impossible, avec une pareille variabilité dans la composition, de pouvoir considérer les micas comme appartenant tous à une même espèce minérale ; une idée semblable serait évidemment fautive. Cependant ces corps, cristallisés de la même manière, doivent renfermer des combinaisons binaires oxydées qui suivent les lois des proportions chimiques, sans vouloir se servir de cet argument pour les grouper dans une même espèce. Ce n'est donc pas une formule générale qu'il s'agit d'établir ; mais il faut chercher les combinaisons oxydées et le fluorure qui en font partie, et d'après lesquels il sera possible d'en tirer des rapports vraisemblables. C'est ce que M. *Svanberg* a tâché de faire, et, pour pouvoir exprimer ces rapports d'une manière simple, il désigne par *r* les bases qui renferment 1 atome de radical avec 1 atome d'oxygène, et par R celles qui se composent de 2 atomes de radical avec 3 atomes d'oxygène ; mais lorsqu'il n'y a qu'une seule base, alors on le représente avec son signe minéralogique.

Les rapports qui existent entre les bases et l'acide silicique s'accordent avec ceux qui existent dans les silicates connus.

1° Le *mica de Pargas* donne $r^2 S^3 + 5 R S + Aq$.

M. *Svanberg* énonce la possibilité que ces silicates soient combinés entre eux d'une manière analogue à celle que présentent les cyanures doubles, et que les micas, aussi bien que plusieurs autres espèces de minéraux qui possèdent des combinaisons variables, telles que les pyroxènes et les amphiboles, puissent être formés de deux combinaisons, dont chacune séparément peut se présenter comme une espèce

minérale. Quand on tâche de grouper les silicates dans des rapports semblables, il arrive ordinairement que l'on ne sait pas auquel on doit donner la préférence plutôt qu'à un autre. M. *Svanberg*, en doublant la formule citée plus haut, établit deux alternatives, ou bien 2 ($r^2 S^3$ + 4 R S + Aq) + R S (degrés de saturation de la prehnite et de la sillimanite), ou bien (r S^3 + 3 R S + 2 Aq) + 3 (r S + 2 RS) (1 atome de mésotype et 3 atomes d'épidote). Plusieurs autres combinaisons sont aussi possibles. M. *Svanberg* n'a pas osé émettre une opinion sur le rôle que jouent les fluorines dans les micas.

2° *Mica de Brodbo*. K S^3 + 3 RS^2 + 9 AS + 2 Aq. Il croit plus probable cependant d'écrire cette formule de la manière suivante (KS^3 + 3 RS^2 + 2 Aq) + 9 A S (1 atome d'oligoklas hydraté avec 9 atomes de sillimanite).

3° *Mica de Taberg*. Ce minéral a été confondu avec la chlorite, à cause de ses grandes lames et de sa belle couleur verte. Cependant, si les formules des chlorites que nous venons d'établir sont exactes, le mica de Taberg n'est pas un chlorite, parce qu'il renferme plus d'acide silicique, quoique moins que les micas, et qu'il contient de la potasse et des fluorures qui manquent tout à fait aux chlorites. Abstraction faite des fluorures, il renferme 6 r S + 3 A S + 3 Aq, que M. *Svanberg* écrit de la manière suivante (r S + 3 A S) + 3 (r S + Aq). Il y a des silicates de plusieurs bases, qui s'accordent avec l'une aussi bien qu'avec l'autre.

4° La *chlorite de Sala à grandes lames* donne (r S^2 + 2 A S + Aq) + 3 r S (1 atome de paranthine hydratée avec 3 atomes de péridote).

5° Le *mica de Rosendal* donne (2 r S^2 + AS) + 2 (r S + A S).

6° *Mica d'Aborrforss :* 2 r S^2 + 10 R S + Aq.

7° *Mica d'Iviken :* 2 (r S^2 + 3 R S^3) + Aq.

8° *Pihlite de Brottsta :* r S^6 + 10 A S^2 + 2 Aq, ou peut être (r S^3 + 6 A S^2 + 2 Aq) + 4 A S^3.

M. *Svanberg* a aussi essayé d'exposer la composition de quelques pyroxènes et de quelques amphiboles en partant du même point de vue; mais je les passe ici sous silence, car jusqu'à présent ce ne sont que de pures hypothèses.

Amphodélithe — Le même mémoire de M. *Svanberg* renferme aussi le résultat de l'analyse d'une amphodélite de Tunaberg, où on la trouve en grands cristaux bien déterminés. Elle a fourni : silice, *44,553*; alumine, 35,912; oxyde ferrique, 0,071; chaux, 15,019; magnésie, *4,077*; une perte par la calcination, de 0,595, et des traces de manganèse. La formule

$$\left.\begin{matrix} C \\ M \end{matrix}\right\} S + 3 A S$$

est parfaitement d'accord avec celle que M. Nordenskiöld a donnée.

Chlorite brune de Sala. — M. *Svanberg* a communiqué dans le même mémoire l'analyse d'un minéral de Sala qu'on appelle chlorite brune dans cet endroit, mais qui n'en est pas. Il est amorphe, brun ou vert de montagne, gras au toucher et friable comme le gypse. Son poids spécifique est 2,87. Il est composé de : silice, 40,617; d'alumine, 19,859; d'oxyde ferreux, 3,487; d'oxyde manganeux, 0,552; de chaux, 0,575; de magnésie, 25 941: de potasse, 6,201; et une perte par la calcination, de 0,793. D'après le genre de calcul exposé plus haut, on arrive à la formule 4 r S + 5 A S. M. *Svanberg* la considère comme un grenat à base de magnésie 3 (r S + AS) + r S. Cependant son peu de dureté et la potasse qu'il renferme s'opposent à ce qu'on le range parmi les grenats : il est probablement un mélange.

Gismondine. — M. *de Kobell* (1) a analysé la gismondine du Vésuve. Il y a trouvé : silice, 42,72; alumine, 25,77; chaux, 7,60; potasse, 6,28; eau, 17,66. Il calcule la formule $(K S^4 + 4 A S + 5aq) + 2 (C S^3 + 4 A S + 5 Aq)$, ou bien

$$\left.\begin{matrix} C \\ K \end{matrix}\right\} S^3 + 4 A S + 5 Aq.$$

en négligeant 1 atome de S.

Cymophane. — M. *G. Rose* (2) a décrit et dessiné les formes secondaires sous lesquelles le cymophane cristallise dans l'ural où il est accompagné de phénakite et d'émeraude; il a remarqué qu'il renfermait de l'oxyde chrômique comme l'émeraude, d'où lui vient la propriété de paraître rouge hyacinthe par transparence et dans certaines directions, malgré sa couleur verte, surtout quand on le regarde contre une lumière intense.

Arragonite plombifère. — MM *Bœttger* (3) et *Kersten* (4) ont analysé l'arragonite de Tarnowitz, dans la Haute-Silésie, et ont trouvé qu'elle renferme du carbonate plombique au lieu de carbonate strontianique, dont il ne s'y trouve aucune trace. M. *Bœttger* y trouva 3,86 $\frac{0}{0}$ d'oxyde plombique, et M. *Kersten* 2,19 $\frac{0}{0}$. Son poids spécifique 2,99 est plus élevé que celui de l'arragonite ordinaire. Le plomb peut être facilement découvert, soit au chalumeau, soit par un sulfhydrate alcalin.

Aurichalcite. — M. *Bœttger* (5) a examiné un minéral de Loktewsk de l'Altai. Il est amorphe, tantôt granuleux, tantôt en masses rayonnées, d'une couleur verte, un peu transparent et de peu de dureté. Il devient noir au chalumeau, et présente la réaction du zinc et du cuivre. L'analyse a fourni 28,19 d'oxyde cuivrique, 45,84 d'oxyde zincique, 16,06

(1) Journ. für pr. Chemie, XVIII, 103.
(2) Pogg. Ann., XLVIII, 570.
(3) Ibid., XXXVII, 497.
(4) Ibid., XXXVIII, 352.
(5) Ibid., p. 495.

l'acide carbonique, et 9,95 d'eau. Le rapport de l'oxyde zincique à l'oxyde cuivrique n'est pas entièrement exact, mais s'approche de 2 : 1. Sa composition s'accorde parfaitement du reste avec la formule $2\,R\,O\,C\,O^2 + 3\,R\,O\,H^2\,O$. Il a donné à ce minéral le nom d'aurichalcite, parce qu'il renferme les éléments du laiton aurichalcum. Cette combinaison n'est du reste pas nouvelle : c'est la calamine verte de M. *Patrin*. Ce dernier la trouva près de Kleopinski, où elle se trouve dans des druses, dans un carbonate zincique très-riche en cadmium. La calamine verte de M. *Patrin* est cristallisée : elle forme des croûtes d'une ligne d'épaisseur; leur cassure transversale est douée de l'éclat de la nacre de perle, et d'une couleur verte beaucoup plus claire que la surface formée par les pointes des cristaux aciculaires. La calamine verte renferme probablement moins de carbonate cuivrique que le minéral dont nous venons de rapporter l'analyse.

HUMBOLDTITE. — M. *Rammelsberg* (1) a analysé la humboldtite de Kolosoruk, près de Bihir, et l'a trouvée composée de 41,13 d'oxyde ferreux, 42,40 d'acide oxalique et 16,47 d'eau, correspondant à la formule $FeO\,C^2\,O^3 + 1\,1/2\,H^2\,O$. Ce minéral étant très-rare, il a à peine pu soumettre 9 centigrammes à l'analyse; de sorte qu'il n'a pas pu déterminer le degré d'oxydation du fer, ni l'eau qui a été déduite de la perte. A cette occasion, je ferai observer une faute qui peut se glisser dans le calcul. Il n'est pas vraisemblable qu'un sel à base d'oxyde ferreux se conserve pendant des milliers d'années, dans le sein de la terre pénétrée d'humidité, sans qu'une partie ou tout l'oxyde ferreux ne se transforme en oxyde ferrique et ne forme une combinaison basique. Si, par conséquent, il entre, dans la formule $FeO\,C^2\,O^3 + H^2\,O$, 1/2 atome d'oxygène, qui a à peu de chose près le même poids que 1/2 atome d'eau, on obtient $Fe^2\,O^3\,2\,C^2\,O^3 + 2\,H^2\,O$ et l'on a malgré cela le même résultat qu'avec $2\,Fe\,O\,C^2\,O^3 + 3\,H^2\,O$, sauf la petite différence due au poids de 1 atome simple d'hydrogène. On n'a donc acquis aucune certitude sur la véritable composition de la humboldtite, qui pourrait tout aussi bien être $Fe\,O\,C^2\,O^3 + Fe^2\,O^3\,2\,C^2\,O^3 + 3\,H^2\,O$.

DATHOLITHE ET BOTRYOLITHE. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé la datholithe et la botryolithe. Il a déterminé l'eau de combinaison par la calcination, et a dissous ensuite le minéral dans l'acide chlorhydrique bouillant. Après avoir fait gelatiniser l'acide silicique, il précipita par l'ammoniaque une trace d'alumine et d'oxyde ferrique, par l'acide oxalique la chaux. Il évapora la liqueur filtrée à siccité et fondit le résidu d'acide borique, qui, repris par l'eau, laissa une petite quantité d'acide silicique. Il évapora de nouveau à siccité, et traita par l'acide fluorhy-

(1) Pogg. Ann., XLVI, 283.
(2) Ibid., XLVII, 169.

drique fumant et l'acide sulfurique. Après la calcination il resta une petite quantité de sulfate potassique et sodique, dont il est incertain s'ils appartiennent ou non à la datholithe. L'analyse a fourni :

	Avendal.	Andreasberg.	Rapports de l'oxygène.
Acide silicique. .	37,320	38,477	4
Acide borique. . .	21,577	20,315	3
Chaux.	35,398	35,640	2
Eau.	5,705	5,568	1

En désignant par B l'acide borique, la formule minéralogique est $CB^3 + CS^4 + Aq$; la formule chimique est $3 Ca O Bo O^3 + 3 Ca O^4 Si O^3 + 3 H^2 O$. M. *Rammelsberg* préfère la formule $2 (3 Ca O) Si O^3 + Bo O^3 2 Si O^3 + 3 H^2 O$. Il y a deux grandes objections à faire à cette formule : 1° qu'il est en contradiction avec les principes ordinaires de la chimie qu'une base aussi forte que la chaux ne soit pas en entier saturée par l'acide le plus fort, et 2° qu'il n'existe pas jusqu'à présent de combinaison connue entre l'acide borique et l'acide silicique qui puisse justifier son existence dans ce minéral.

La botryolithe d'Arendal est en général mélangée mécaniquement avec du carbonate calcique dont on détermine l'acide carbonique par la perte de poids, en dissolvant le minéral après la calcination dans de l'acide chlorhydrique, d'aprés les règles ordinaires, de là on peut calculer la quantité de carbonate calcique que l'on retranche. Après cette operation on obtient 36,[illegible]9 d'acide silicique, 18,342 d'acide borique, 34,27 de chaux, et 10,224 d'eau, dans lesquels les quantités d'oxygène sont entre elles comme 4 : 3 : 2 : 2. Ce minéral diffère donc de la datholithe en ce qu'il renferme 1 atome d'eau de plus; sa formule est $C B^3 + C S^4 + 2 Aq$.

Warwickite. — M. *Shepard* (1) a analysé la warwickite dont nous avons donné la description dans le Rapport précédent, p 282 (éd. s.). Il y a trouvé 64,71 de titane, 7,14 de fer, 6,80 d'yttrium, 27,33 de fluor. Par la calcination elle perdit 8 p. 100. Ce résultat singulier est le produit d'une analyse moins bien exécutée. Il a déterminé le fluor d'après la perte, en réduisant par le calcul les métaux à l'état métallique. Si l'on voulait hasarder une supposition sur ce que ce minéral peut être, on pourrait le considérer comme étant un rectile fortement chargé de fer titané qui se rencontre souvent avec une quantité notable de fluorure ferreux. M. *Plantamour* a analysé, dans mon laboratoire, un fer titané des environs d'Uddevalla. En calcinant ce minéral dans un courant d'hydrogène et recueillant le gaz dans l'eau, on obtint un précipité d'acide silicique (provenant de l'appareil) et un peu d'acide hydrofluosili-

(1) Silliman's Americ. Journ., XXXVI, 85.

tique dissous dans l'eau. L'yttria que M. *Shepard* a trouvée dans le minéral n'est évidemment autre chose qu'un peu d'acide titanique que le carbonate d'ammoniaque dissout, et qui donne un précipité semblable quant à la couleur par l'acide tannique. Il ne renferme pas d'acide phosphorique.

PYROCHLORE. — M. *Wœhler* (1) a analysé le pyrochlore. Celui de Miask en Sibérie renferme 67,376 d'acide tantalique, 13,152 d'oxyde thorique et cérique, 10,984 de chaux, 0,808 d'yttria, 1,285 d'oxyde ferreux, 0,146 d'oxyde manganeux, 3,930 de sodium, 3,233 de fluor, 1,16 d'eau, avec des traces insignifiantes d'acide titanique, d'oxyde stannique et de magnésie. Sa formule chimique est :

$$Na\,F^2 + \left.\begin{matrix} 2\,Ca\,O \\ 2\,Th\,O \\ 2\,Ce\,O \end{matrix}\right\} Ta^2\,O^5.$$

Le pyrochlore de Brevig renferme 67,021 d'acide tantalique, 5,159 d'oxyde thorique et cérique, 4,681 d'oxyde uranique, 9,877 de chaux, 1,329 d'oxyde ferreux, 1,688 d'oxyde manganeux, et 7,039 d'eau, plus une trace presque inappréciable d'acide titanique, d'oxyde stannique et de magnésie, avec une quantité très-minime et incertaine de sodium et de fluor. Il diffère donc du précédent par une plus grande quantité d'eau qu'il renferme, par la présence d'oxyde uranique et par l'absence du fluorure sodique. On n'a pas pu calculer une formule convenable qui s'adapte à la composition.

MONAZITE. — M. *Kersten* (2) a décrit et analysé la monazite de Miask. Ce minéral se présente en petits cristaux prismatiques d'un brun clou de girofle, cassants, qui donnent une raie blanc-rougeâtre, qui possèdent l'éclat du verre et la dureté de l'apathite. Son poids spécifique est entre 4,922 et 5,019. Il se trouve dans la siénite zirconifère, et renferme 28,5 d'acide phosphorique, 1,68 de chaux, 17,95 d'acide thorique, 23,84 d'oxyde tantanique, 26,00 d'oxyde cérique, 1,86 d'oxyde manganeux, 2,10 d'oxyde stannique ; plus, une trace d'acide titanique et de potasse. En désignant par RO les bases qui renferment 1 atome d'oxygène, on aura la formule 3 Ro $P^2\,O^5$: c'est-à-dire des phosphates basiques ordinaires au premier degré 2 Ro $P^2\,O^5 + R\,O$.

MINÉRAL VANADIFÈRE. — M. *Schrœtter* (3) a trouvé du vanadium dans les laitiers de la fonderie de fer Archiduc-Jean, dans le Vardernberg. Ces laitiers renferment 0,37 p. 100 d'acide vanadique, qui provient de la localité d'où l'on tire les flux ou les minerais pour la fonte du fer ; mais le minéral vanadifère ainsi que sa localité sont encore inconnus.

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 83.
(2) Ibid., XLVII, 385.
(3) Ibid., XLVI, 311.

MINE DE PLOMB VERTE. — M. *Gust. Rose* (1) a montré que les espèces vertes de phosphate plombique, que M. *Johnston* considérait comme du chrômate plombique, et en particulier celui de Retzbanya, qui cristallise dans la forme du phosphate plombique, ne sont effectivement que du phosphate plombique, quand même la substance colorante est bien l'oxyde chrômique, et qu'elles renferment peut être un peu de chrômate plombique

PHOSPHATE FERRIQUE. — M. *Fuchs* (2) a examiné le phosphate ferrique de Rabenstein. Il a trouvé qu'il se composait presque en entier de phosphate ferrique, et que l'oxyde ferreux n'y entrait que pour 1/10 de la quantité de l'oxyde ferrique, ou bien que le minéral renferme sur 100 parties 38,9 d'oxyde ferrique et 3,87 d'oxyde ferreux. Il propose de lui donner le nom de *mélanchlor,* à cause de la couleur. Cette dénomination paraît cependant peu convenable soit pour la prononciation, soit pour la terminaison.

PHOSPHATE FERROSO-MANGANEUX DE ZWISEL. — Il a en outre analysé (3), mais d'une manière plus complète, un phosphate de fer qui se trouve dans le granit de Zwisel en Bavière. Ce minéral présente une masse cristalline pénétrée de faces de clivage considérables, mais incomplètes. Elles ne fournissent pas des arguments assez sûrs pour pouvoir en déterminer la forme cristalline : il paraît cependant que c'est celle de l'apathite. Il possède une couleur brun clou de girofle, un éclat gras; il donne une raie blanc grisâtre; sa cassure est inégale, en partie conchoïdale; sa dureté est celle de l'apathite; son poids spécifique 3,97. Traité au chalumeau, il décrépite d'abord, puis fond et se résout, accompagné d'ébullition, en un verre noir bleuâtre qui est attiré par l'aimant. Du reste, il présente les réactions ordinaires de l'acide phosphorique, du fer, du manganèse et du fluor. Pour l'analyser, M. *Fuchs* fit usage de la méthode mentionnée à l'occasion du titanate ferreux, et obtint par ce moyen un poids d'oxyde ferrique dont la quantité de fer était supérieure de 4,76 à la quantité qui résulte du calcul, d'après le cuivre qui s'est dissous, ce qui l'engagea à chercher le fluor dans le minéral. Il y trouva finalement 35,60 d'acide phosphorique, 35,44 d'oxyde ferreux, 20,34 d'oxyde manganeux, 3,18 de fluor, 4,76 de fer, 0,6 de silice. L'oxyde ferreux y entre, d'une manière très-approchée, pour 2 atomes contre 1 atome d'oxyde manganeux ; mais, en désignant dans la formule par R le mélange de ces deux oxydes, on obtient : $R F^2 + 3 (3 Ro) P^2 O^5$.

PHOSPHATE FERRIQUE, DELVAUXINE. — M. *Dumont* (4) a décrit un

(1) Pogg. Ann., XLVI, 639.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVII, 171.
(3) Ibid., XVIII, 499.
(4) L'Institut, 1839, n° 282, p. 121.

osphate ferrique qui se trouve dans les déblais d'une mine de plomb
andonnée, et dans une carrière de calcaire à Berneau, près de Visé,
France. Il forme des rognons fragiles, à cassure conchoïdale bien
terminée, d'un éclat résineux. Il est un peu plus dur que le gypse, et
mbe en morceaux quand on l'arrose avec de l'eau. Son poids spécifique
1,85. M. *Dumont* lui a donné le nom de delvauxine, d'après M. *Delux* qui l'a analysé. Il y trouva de l'acide phosphorique, 13,6; de
xyde ferrique, 29,0; de l'eau, 40,20; et, comme mélanges accessoires
accidentels, 11,0 de carbonate calcique, et 5,6 de silice. Ce minéral,
nt la formule est $2\ Fe^2 O^3 P^2 O^5 + 24\ H^2 O$, est par conséquent le même
osphate basique que celui qui se trouve sur l'île de France, avec la
férence qu'il renferme 2 fois autant d'eau que ce dernier.

Sel gemme décrépitant. — On sait très-bien que le sel gemme ne
crépite pas quand on le chauffe, ce qui paraît indiquer, ainsi que le
pse anhydre avec lequel il se rencontre, qu'il ne s'est pas déposé d'une
lution aqueuse, parce que tout le sel marin d'une semblable origine
ssède la propriété de décrépiter. Il existe cependant un sel gemme
ns les salines de Wieliczka qui décrépite: M. *Dumas* a prouvé que
tte décrépitation provient du dégagement d'un gaz comprimé qu'il
nferme, ce qui fait qu'il décrépite aussi sous l'eau; quand il se dissout,
parois des bulles qui renferment le gaz deviennent de plus en plus
nces, jusqu'à ce qu'enfin elles crèvent et laissent échapper le gaz avec
olence (Rapport 1831, p. 211, éd. s.).

M. *H. Rose* (1) a examiné ce phénomène de plus près, et a remarqué
e la quantité de gaz dégagée était variable suivant les échantillons.
ois expériences différentes avec le même volume (5 onces 1/2) de sel
nnèrent 7, 13 et 22 C. C. de gaz. Il analysa le gaz en le faisant deto-
r avec de l'oxygène, et détermina l'acide carbonique et l'eau; la com-
sition la plus probable est 24 volumes d'hydrogène pur, 17 volumes de
z oxyde carbonique, et 59 volumes de carbure hydrique $C\ H^4$. On au-
it toute raison de croire que le gaz renferme aussi de l'acide carboni-
e qui resterait en dissolution dans l'eau. Je fis dans ce but quelques
périences, et j'obtins par l'eau de baryte un précipité assez considéra-
e qui n'était pas du carbonate mais bien du sulfate barytique.

M. *Rose* suppose que plusieurs minéraux qui décrépitent, tels que la
lène, peuvent décrépiter par suite d'un gaz qu'ils renferment d'une
nière analogue.

Sous-fluorure cérique. — M. *de Hisinger* (2) a analysé le fluorure
rique basique de Bastnæs. Il est compacte et présente quelquefois de
usses surfaces de cristallisation qui sont des empreintes d'autres miné-

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 353.
(2) K. Vet. Acad. Handlingar 1838, 189.

raux qui y étaient accolés. Sa couleur est d'un jaune de cire clair, il quelques indices de faces de clivage ; dans une autre direction sa cassur est inégale ; il a un faible éclat vitreux, il raie le spathfluor, mais no pas le verre. Quelquefois il se présente sous forme terreuse. Il l'a trouv composé de fluorure cérique (et lanthanique), 50.150 ; d'oxyde cériqu (et lanthanique), 36,430; et d'eau, 13,415. En désignant par Ce le cériu et le lanthane, on arrive à la formule $Ce^2 F^6 Ce^2 O^3 + 4 H^2 O$. Il diffèr de la combinaison correspondante de Finbo et de Fahlun qui est $Ce^2 F$ $Ce^2 O^3 + H^2 O$, en ce qu'il renferme 2 atomes d'eau de plus qu'elle.

TOPAZE. — M. *Mosander* a soumis la composition de la topaze à u nouveau calcul. La formule $A^2 Fl^2 + 3 A S$, qui avait été deduite de me analyses des topazes de Saxe, du Brésil et de Finbo près de Fahlun supposait plus d'alumine dans ces topazes que l'analyse n'en fournissai Ces analyses ont été faites en 1814-15, dans un temps où l'on considérai l'acide fluorhydrique comme un acide oxygéné, et les résultats des ana lyses ont été calculés dans cette supposition. M. *Mosander* a calculé d nouveau mes résultats, en se servant du poids atomique actuel du fluo qui est plus exact (Afhandl. i fysik, kemi och mineralogi, IV, 246); il es arrivé de cette manière à une formule différente qui s'accorde mieu avec les résultats de l'analyse, savoir : $(2 Al^2 F^6 + Al^2 O^3) + 6 Al^2 O$ $Si O^3$; on peut s'en convaincre par les nombres suivants.

	Trouvé.				
	Saxe.	Brésil.	Finbo.	Nouvelle formule.	Ancienne formule.
Acide silicique. .	34,24	34,01	34,36	34,48	32,40
Alumine. . . .	57,45	58,58	57,74	57,75	60,09
Fluor.	14,99	15,05	15,02	14,71	15,82
Excès. .	6,68	7,45	7,12	6,72	6,52

L'excès provient de l'oxygène de la partie de l'alumine dont l'alumi nium est combiné avec le fluor. L'analyse de la pyenite, au contraire, n s'accorde point du tout avec la formule de la topaze, ni avec celle qu j'ai proposée $Al^2 F^6 + 5 Al^2 O^3 Si O^3$, car elle renferme d'après mo analyse un excès de 1,5 p. 100 de fluor et de 1,6 p. 100 d'acide silicique tandis qu'il lui manque 3,64 p. 100 d'alumine, comme l'on voit dans le résultats numériques

	Trouvé.	Théorie.
Acide silicique.	38,43	36,829
Alumine.	51,00	54,636
Fluor.	16,22	14,915
Excès. . .	5,65	6,380

qui démontrent la nécessité d'analyser ce minéral de nouveau, car l'ana lyse que j'en ai faite n'a été exécutée que sur une quantité si petite d

néral, que, faute de matériaux, je n'ai pu en faire une seconde pour con-
ler la première.

SUBSTANCES MINÉRALES D'UNE ORIGINE ORGANIQUE; HOUILLE. — *Bussy* (1) a trouvé dans des houilles de Commentry, outre du sou-, du sel ammoniac mélangé en parties très-fines et qui renfermait de odure ammonique, qui a été reconnu par la voie ordinaire au moyen sa réaction sur l'amidon.

ANTHRACITE ET LIGNITE. — M. *L. Gmelin* (2) a analysé de l'anthrae d'Affenbourg et des lignites de Sipplingen, en les calcinant avec de xyde cuivrique; ils renferment :

	Anthracite.	Lignite.
Carbone.	85,96	48,85
Hydrogène.	3,16	2,62
Oxygène avec trace d'azote. . .	2,22	18,23
Eau.	1,59	24,80
Cendres.	7,07	5,50

Les cendres dans l'un et l'autre se composent de chaux, de magnésie, lumine, d'oxyde ferrique, d'oxyde manganique, en partie carbonatés, sulfatés ou phosphatés.

BITUME. — M. *Ebelmen* (3) a analysé de la même manière plusieurs èces de bitumes.

LOCALITÉS.	POINT DE FUSION.	Poids spécifique.	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	Résidu de la distillation.	Cendres.
.stennes..........	Tendre à + 18°....	1.131	85.74	9.58	1.80	2.88	15.2	8.45
nt-du-Château. ..	Au-dessous de 100°.	1.068	77.52	9.58	2.37	10.53	6.3	1.80
uvirons de Naples.	à + 130°...	1.175	81.83	8.28	1.06	8.83	27.3	5.13
ntnavey.........	Infusible..........	»	67.43	7.22	1.37	23.98	18.0	15.83

MALTHE. — M. *Lampadius* (4) a examiné un malthe des environs Verden. Il se présente sous forme d'un sirop visqueux brun-noire, d'une odeur d'ognon pénétrante. Tiré en fil, il est transparent. n poids spécifique est 1,15. Il devient assez fluide entre + 50° et 60°. umis à la distillation sèche, il donne d'abord, à une douce chaleur, huile volatile naturelle, 62 p. 100; des huiles empyreumatiques gendrées, 25 p. 100; et laisse un résidu charbonneux poreux, 15 p. 100, après calcination, produit 3,6 p. 100 d'une cendre rouge. Il est

(1) Journ. de Pharm., xxv, 713.
(2) Neues Jahrbuch für Mineralogie, etc., etc., 1839, 5, 527.
(3) Annales des mines, 1839, III, 523.
(4) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 315.

insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool avec couleur brun
Il se dissout, au contraire, très-facilement dans l'éther, l'huile d
térébenthine, les huiles fixes et le sulfide carbonique. Ces dissolution
abandonnées à elles-mêmes, déposent une petite quantité d'une poudi
noire. Il forme avec de l'alcali caustique une masse brune soluble dai
l'eau bouillante. M. *Lampadius* le recommande pour la fabrication d
gaz d'éclairage, ainsi que pour enduire les toits, etc.

Résines fossiles. — M. *Johnston* (1) a ajouté l'analyse de 3 autr
résines fossiles à celles que nous avons données dans le Rapport pr
cédent, p. 302 S (éd. s.).

1° *Résine de Highgate* ou *copale fossile*. Ce minéral possède l'aspe
extérieur de la copale et se trouve dans l'argile du bassin de Londres a
environs de Highgate-Hill.

Par la combustion avec l'oxyde cuivrique il obtint :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	85,677	40	85,968
Hydrogène.	11,476	32	11,228
Oxygène.	2,847	1	2,804

2° *Résine de Settling-Stones* en Northumberland. Elle se présen
en morceaux aplatis ou bien en gouttes arrondies, sa couleur va
du jaune pâle au rouge foncé ; on a de la peine à la réduire en poud
fine. Elle ne fond pas à + 200° et a un poids spécifique variant entre
6 et 1, 5, 4, suivant les mélanges inorganiques qu'elle renferme. U
analyse a fourni 85,133 de carbone, 10,853 d'hydrogène, 3,256
cendres et une perte de 0,758. Il paraîtrait donc qu'elle ne renferme p
d'oxygène et qu'elle se compose du radical de la résine précéde
$C^{40} H^{32}$.

3° *Bérengélite*. Ce fossile se trouve en grande abondance dans l'Am
rique méridionale aux environs de Saint-Juan-de-Bérengéla, où
l'emploie généralement pour goudronner les vaisseaux et les bateaux,
aussi comme ciment dans la bâtisse. Il est dur, cassant, d'une ode
désagréable, d'un goût faiblement amer, il est rayé par l'ongle,
possède l'aspect et la cassure résineuse, il se laisse réduire en pouc
jaune, et se présente dans un gisement analogue à celui de la poix m
nérale de l'île de la Trinité. Il est insoluble dans l'eau, mais il se d
sout facilement dans l'alcool et l'éther, qu'il retient opiniâtrément.

Il se combine avec les alcalis et forme des résultats insolubles dans
excès d'alcali. On ne détermina pas sa capacité de saturation. L'analy
fournit :

(1) L. and E. Phil. Mag., xiv, 87.

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	72,558	41	72,522
Hydrogène.	9,559	52	9,215
Oxygène.	18,503	8	18,465

OZOKÉRITE. — M. *Chandelon* (1) a décrit sous le nom de Hatchettine une ozokérite qui se trouve dans la province de Liége, près de Baldazlalore. Elles se composent toutes deux de paraffine et d'un liquide qui ne cristallise pas; mais il paraît que la première renferme beaucoup plus de paraffine que les espèces connues jusqu'à présent. Quand on la dissout dans 21 fois son poids d'alcool anhydre et bouillant, la dissolution se fige en une masse composée d'écailles brillantes de paraffine.

DYSODILE. — M. *Ehrenberg* (2) a examiné le minéral combustible qui répand une odeur fetide en brûlant, qui se trouve en Sicile et qu'on connaît sous le nom de dysodile. Il a trouvé qu'il se compose des boucliers dorsaux siliceux de l'espèce navicula, réunis au moyen d'une matière organique analogue à un vernis. C'est donc une masse siliceuse d'infusoires pénétrée d'une résine fossile. Il en a trouvé de même au Westerwald, à Giestinger-Busch, à Rott, à Siegburg et au Vogelsberg, quand même les résines fossiles ne sont pas de la même espèce dans ces dernières.

PAPIER MÉTÉORIQUE. — Le même savant (3) a aussi examiné le soi-disant papier météorique et a trouvé que ce n'est qu'un tissu de conferves feutré autour de semblables boucliers siliceux d'infusoires, et analogue à ceux qu'on trouve en été au bord de lacs desséchés.

PIERRE MÉTÉORIQUE RENFERMANT DU CHLORURE FERREUX. — M. *Jackson* (4) a donné une description d'une masse métallique trouvée à Alabama, dans le comté de Clarke, près de Clairborne. Cette masse était recouverte d'une croûte verdâtre qui renfermait du chlorure ferreux; la surface métallique au dessous était d'un blanc d'argent pur. En exposant à l'air un morceau de cette masse récemment séparé et à cassure fraîche, il ne tarda pas à se former sur cette surface des gouttelettes vertes qui étaient d'une dissolution saturée de chlorure niccolique et de chlorure ferreux. Le poids spécifique du métal est 6,50. On y a trouvé : du fer, 66,56; du nickel, 24,708, du chrôme et du manganèse, 3,24; du soufre, 4,0; du chlore, 1,48. La grande quantité de nickel qu'il renferme le distingue de toutes les pierres météoriques connues, et c'est le premier exemple d'un météore qui contient du chlore.

Le 13 octobre 1838 il y eut une chute de pierres météoriques non

(1) L'Institut, 1839, n° 283, p. 182.
(2) Pogg. Ann., XLVIII, 573.
(3) Ibid., XLVI, 183-7.
(4) Journ. für pract. Chemie, XVI, 239.

loin du Cap, qui se déclara par de fortes détonations; il tomba plusieurs morceaux de 5 pieds cubes de volume dans un espace de 100 pieds de diamètre. M. *Faraday* (1) a analysé ce météorite, qui diffère des autres météorites connus Il renferme peu de fer métallique, il est tendre, poreux et hygroscopique; son poids spécifique est 2,94. Il renferme 28,9 de silice, 33,22 d'oxyde ferreux, 19,2 de magnésie, 5,22 d'alumine, 1,61 de chaux, 0,82 d'oxyde niccolique, 0,7 d'oxyde chrômique, 4,24 de soufre, 6,5 d'eau, et une trace de cobalt et de soude.

(1) Pogg. Ann., XLVII, 384.

CHIMIE ORGANIQUE.

Constitution des composés organiques. — Les spéculations commencent à s'étendre de plus en plus sur la nature des composés organiques. On ne s'étonnera pas qu'au commencement chaque individu énonce des opinions différentes, quand il s'agit d'un sujet d'un abord si difficile, pour ne pas dire inabordable.

Idées de M. Persoz. — M. *Persoz* a exposé ses idées sur la nature des composés organiques dans un ouvrage que j'ai mentionné plus haut Il n'a point rejeté les bases que j'ai tâché d'exposer pour de semblables considérations (Rapport 1839, p. 137, éd. s.), qui consistent à partir des faits connus que présente la chimie inorganique, et de là à se frayer un chemin par des comparaisons pour dévoiler la nature des combinaisons organiques. Cependant il a pris une autre voie, en partant du principe qu'il pose comme base; que deux corps simples ne peuvent se combiner que dans une seule proportion, et que la nouvelle combinaison se combine à son tour à la manière d'un corps simple avec 1, 2, 3 atomes de l'un ou de l'autre des deux éléments Il cite comme exemple les différentes quantités d'hydrogène qui s'unissent à l'ammoniaque ou plutôt au nitrure hydrique. N^2 se combine avec H^2, $N^2 H^2$ peut se combiner avec un second H^2 et cette dernière combinaison avec un troisième H^2, etc., etc., d'où l'on obtient l'amide, l'ammoniaque et l'ammonium. Pour donner un exemple de ce type fondamental sur la composition des corps organiques oxydés, il choisit l'alcool. Mais avant d'en donner l'exposition, il établit en fait que le gaz oxyde carbonique est isomorphe avec l'hydrogène, et que dans les combinaisons de $C H^2$ avec plusieurs autres H^2, CO peut remplacer H^2 tout comme dans $N^2 H^2$; l'alcool dans cette supposition est $C H^8$ dans lequel 1 H^2 est remplacé par CO, ou bien aussi 2 $C H^8$ ou 2 H^2 sont remplacés par 2 CO, suivant qu'on envisage l'atome $= C^2 H^6 O$ ou bien $= C^4 H^{12} O^2$. Une semblable combinaison peut se combiner avec de l'acide carbonique et de l'eau, et donner naissance à des acides; ainsi, par exemple, l'acide acétique hydraté $C^4 H^6 O^3$ d'après cette opinion est

$$\left(C^2 \frac{H^6}{CO} + CO^2\right) + H^2 O$$

l'acide succinique hydraté

$$C^4 H^4 O^3 = \left(C^2 \frac{H^2}{CO} + CO^2\right) + H^2 O \ (*)$$

l'acide lactique hydraté

$$C^5 H^{10} O^5 = \left(C \frac{4 H^2 O}{C^4 O} + H^2 O\right) + H^2 O$$

Dans le Rapport précédent, p. 359 (éd. s.), nous avons vu que lorsque des oxacides organiques perdent de l'eau par une élévation de température, à 200° environ, cette perte a lieu de telle manière que le soustannate plombique $2 Pb O + C^7 H^4 O^4$, par exemple, se transforme en $2 Pb O + C^7 H^2 O^3$; mais la constitution de ce dernier n'est point celle que la formule indique, mais

$$\left(C^5 \frac{H^2}{CO} 2 Pb\right) + CO^2$$

Quand on sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré, on obtient 2 atomes de Pb S et

$$C^3 \frac{H^6}{3 CO} + CO^2$$

qui, d'après M. *Persoz*, est l'acide tannique anhydre.

Nous avons vu dans le Rapport précédent que cette formule exprime l'acide hydraté $C^7 H^6 O^5$; mais l'eau de l'hydrate ne s'accorde pas bien avec la théorie.

Je ne m'arrêterai pas cependant plus long-temps sur ces opinions qui reposent sur un principe qui n'est pas susceptible de démonstration, ni sur les conséquences qu'on en tire et dont l'inexactitude peut probablement être prouvée par des faits.

Idées de M. Lœwig. — M. *Lœwig* (1) a essayé d'exposer la composition de quelques acides organiques. Voici comment il procède : l'acide oxalique est $CO + CO^2$, l'acide formique $CH^2 O + CO^2$, dont on peut appeler le premier terme formicon. L'acide tartrique est $2 C H^2 O + CO + CO^2$ ou bien 2 atomes de formicon, plus 1 atome d'acide oxalique. L'acide urique, au contraire, est $C^2 H^2 O + H^2 O + 2 CO^2$; l'acide citrique peut se représenter par $C^2 H^4 O + C^2 O^3$ et l'acide métallique par $C^2 H^4 + 2 CO^2$. Cet échantillon de ses opinions peut suffire.

Idées de M. Dumas. — La nouvelle forme que M. *Dumas* a cherché

(*) Il faut qu'il se soit glissé une faute de calcul dans cette formule, qui donne $C^4 H^2 O^3$ au lieu de $C^4 H^4 O^3$, et il est évident qu'elle ne pourra jamais faire partie de cette série. On peut lui donner la forme $C^2 H^4 + CO\ CO^2$, mais ici l'isomorphie de l'acide carbonique et de l'hydrogène ne vient pas en considération.

(1) Archiv. der Pharm., XVII, 48, 164.

à donner à la théorie des substitutions, dont il a été question dans mon Rapport de l'année précédente, p. 354-359 (éd. s.), vient d'attirer l'attention des chimistes dans cette dernière année. Quelques expériences très-importantes sur l'action du chlore sur les éthers ont été faites par des chimistes français et expliquées par eux à l'aide de cette théorie. Ces explications, que je ne regarde pas comme admissibles, ont cependant obtenu les suffrages de plusieurs chimistes, parmi lesquels M. *Dumas* compte MM. *Liebig* et *Graham*. Cette théorie exercera probablement une certaine influence, au moins pendant quelque temps, sur les recherches de la chimie organique, et surtout sur la chimie végétale. C'est pour cette raison que j'entrerai dans quelques détails sur ce nouveau développement de la théorie des substitutions et de ses types.

M. *Dumas* pose les questions suivantes à résoudre.

1° Dans toute combinaison, peut-on remplacer équivalent à équivalent les éléments par des corps simples ou par des corps composés qui en jouent le rôle?

2° Ces substitutions ne s'effectuent-elles pas souvent, soit que la nature générale du composé en soit altérée ; les corps ainsi produits appartenant alors au même *type chimique* que ceux d'où ils dérivent?

3° En d'autres cas, ces substitutions peuvent-elles fournir des produits entièrement distincts, par leur réaction, de ceux qui leur ont donné naissance, et convient-il alors néanmoins de les considérer comme appartenant au même *type moléculaire?*

4° La nomenclature des substances organiques peut-elle, dès à présent, être remaniée de telle façon que le nom de chaque corps exprime le type chimique, ou même le type moléculaire auquel il appartient?

5° Les phénomènes de substitutions nous obligent-ils à modifier profondément la valeur attachée jusqu'à ces derniers temps aux radicaux organiques?

6° Le rôle électrique attribué aux éléments des composés par la théorie électro-chimique, n'est-il pas en complète contradiction avec les phénomènes de substitutions?

Avant de répondre à ces questions, M. *Dumas* expose brièvement l'histoire de la nouvelle doctrine. M. Gay-Lussac avait remarqué il y a plusieurs années que la cire soumise à l'action du chlore absorbe ce dernier en donnant naissance à un dégagement de gaz chlorhydrique, sans que le volume du gaz change par l'opération. Cela vient de ce que la cire cède un volume d'hydrogène égal au volume de chlore qu'elle absorbe. M. *Dumas* répéta cette expérience avec de l'essence de térébenthine, et parvint à un résultat analogue. Ce fut alors que, guidé en outre par d'autres essais, il traça il y a cinq ans la première esquisse de la théorie des substitutions qu'il exprime en trois lois. Il accorde actuellement que la première et la seconde loi donnent des exceptions, et il reprend la

troisième qui établit que dans une combinaison hydratée l'hydrogène de l'eau est d'abord enlevé sans être remplacé, ce qui est inexact d'après la formation de l'acide chloracétique.

Les conclusions qu'on peut tirer des trois premières questions, d'après la manière un peu vague dont M. *Dumas* traite son sujet, sont les suivantes. 1° Les éléments d'un corps composé peuvent dans un grand nombre de cas être remplacés par d'autres éléments par équivalents égaux, comme aussi par des corps composés qui jouent le rôle de corps simples; mais ceci n'est pas une règle générale qui exclue toute exception. 2° Lorsque de semblables substitutions à équivalents égaux ont lieu, le corps dont un des éléments a été substitué par un autre élément conserve son type chimique; et le nouvel élément introduit y joue le même rôle que l'élément qui en a été enlevé. La réponse de M. *Dumas* à la troisième question est encore moins précise que celle des deux premières, de sorte qu'on ne peut pas décider d'une manière positive si on doit l'admettre ou la rejeter. Nous en verrons des preuves dans ce que je dirai plus bas. Ce qu'on peut dire avec certitude néanmoins c'est que, là où la loi des substitutions est envisagée comme applicable, il faut cependant que le type moléculaire soit conservé; et si l'on compare ensemble les réactions différentes de l'acide acétique et de l'acide chloracétique avec un alcali par voie humide, par exemple, le défaut de ressemblance ne paraît pas empêcher l'admission des types moléculaires.

Parcourons maintenant les raisonnements qui servent de fondements à ces réponses. Pour prouver que nos idées ordinaires sur les échanges réciproques des corps entre eux, qu'il appelle théorie des équivalents, sont bien éloignées de pouvoir produire ce que la loi des substitutions avec la conservation des types est capable de produire, il adresse la question suivante à la théorie des équivalents : Que doit il arriver quand on traite l'éther par le chlore? Cette question, qui a été traitée dans cette dernière année expérimentalement, d'une manière supérieure par MM. *Malaguti* et *Regnault*, et à laquelle je reviendrai dans la suite de ce Rapport, peut être résolue actuellement par toutes les opinions théoriques. La théorie des équivalents répondra : Je ne le sais pas d'avance, mais 20 à 30 combinaisons sont également possibles, parmi lesquelles l'expérience doit décider. Adressez la même question à la théorie des substitutions, elle vous répondra immédiatement qu'un équivalent d'hydrogène, l'un après l'autre, sera échangé par un équivalent de chlore, et qu'enfin l'oxygène même sera remplacé par un équivalent de chlore, tout en conservant l'intégrité du type primitif.

D'autre part, il est facile de démontrer le peu de valeur que possède une semblable argumentation, quand il s'agit de soumettre une question scientifique à un examen profond. Faisons aussi une question à la théorie des substitutions, et demandons-lui : Qu'arrivera-t-il quand on traitera

le bleu d'indigo = $C^{16} H^{10} N C^2$ par du chlore? Si la théorie des substitutions ne donne pas la réponse raisonnable que M. *Dumas* fait faire à ce qu'il appelle la théorie des équivalents, savoir : que l'expérience doit en donner la solution; elle répondra que l'hydrogène sera échangé équivalent pour équivalent contre du chlore, jusqu'à ce qu'il ne s'y trouve plus d'hydrogène. Mais une expérience, à laquelle je reviendrai dans le cours de ce Rapport, montre que dans ce cas l'hydrogène n'est point échangé du tout, mais que 1 atome de bleu d'indigo peut se combiner sans décomposition avec 1 et 2 équivalents de chlore pour former des corps qui possèdent des propriétés totalement différentes; des corps qui se combinent avec les alcalis et qui se comportent dans ces nouveaux composés comme s'ils renfermaient des acides du chlore ou de l'azote.

Ce ne sont donc que des paroles jetées au vent que celles qu'on dépense pour nous représenter la loi des substitutions comme un guide plus sûr dans les recherches organiques que les idées généralement admises; car les prévisions de cette nouvelle théorie, comme toutes les opinions partielles, sont vraies dans certains cas et erronées dans d'autres. On ne peut donc jamais dire d'avance avec certitude que la substitution de l'hydrogène par le chlore aura lieu, ou bien quand il se formera des composés d'une autre nature. M. *Dumas* promet de la part de la théorie des substitutions des choses qu'elle ne saura jamais réaliser.

Je vais citer quelques-uns de ses propres mots pour donner une idée de la manière dont ce chimiste traite son sujet et par quel genre de preuve il tâche plutôt d'imposer à ceux de ses auditeurs ou lecteurs qui pourraient être moins au fait du sujet de la question, que de produire la persuasion chez les connaisseurs qui ne partageraient pas entièrement son idée.

« Jusqu'ici j'ai raisonné comme si la loi des substitutions ne s'appliquait réellement qu'au remplacement de l'hydrogène qui en a fourni les premiers exemples. Mais les chimistes savent que, dans une substance organique, non-seulement on peut remplacer l'hydrogène, mais aussi l'oxygène, l'azote, comme il est facile d'en citer de nombreux exemples.

» Bien plus, on peut faire subir de véritables substitutions au carbone; ce qui montre assez combien serait artificielle cette classification des substances organiques, qui reposerait uniquement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille.

» Dans un composé organique, tous les éléments peuvent donc être successivement déplacés et remplacés par d'autres. Ceux qui disparaissent le plus aisément, abstraction faite de certaines causes de stabilité qu'on ne sait pas encore prévoir, sont ceux dont les affinités sont les plus énergiques. Voilà pourquoi l'hydrogène est des plus facile à soustraire et à remplacer, voilà pourquoi le carbone est un des plus rebelles; car

nous connaissons peu de corps qui puissent agir sur le charbon et non sur l'hydrogène.

» J'ajoute enfin que la loi des substitutions permet non-seulement de prévoir la disparition de certains ou de tous les éléments du composé organique, et leur remplacement par des éléments nouveaux, mais aussi l'intervention au même titre de certains corps composés.

» Ainsi, le cyanogène, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, le bioxyde d'azote, la vapeur nitreuse (1), l'amidogène et bien d'autres groupes composés, peuvent intervenir comme le feraient des éléments, prendre la place de l'hydrogène et donner naissance à de nouveaux corps.

» La loi des substitutions est donc une source presque inépuisable de découvertes : elle guide la main du chimiste qui s'y confie ; elle redresse ses fautes, en lui en montrant la cause, et, parmi une multitude de réactions possibles, mais incertaines, elle en désigne quelques-unes qui sont prochaines, faciles à produire et du plus haut intérêt.

» Cet avenir si riche de faits réalisables, si plein de découvertes accessibles, que la loi des substitutions dévoile aux yeux du chimiste, justifie un mot de M. *Ampère,* cet ami si cher, au cœur si bienveillant et à l'esprit si riche en aperçus délicats. Comme je lui parlais de la loi des substitutions, il voulut tout d'abord, lui aussi, la confondre avec les réactions équivalentes ordinaires ; mais, quand j'eus développé les vues, bien incomplètes encore, que j'essayais déjà d'y rattacher : Ah ! mon ami, me dit-il, que je vous plains : vous venez de trouver du travail pour toute votre vie !

» Prédiction qui se serait réalisée, si tant d'esprits élevés, s'emparant de la loi des substitutions, ne lui eussent donné un essor qui rend ma part de travail bien peu nécessaire. »

Le nouveau développement que M. *Dumas* a donné à la théorie des substitutions réunit la substitution avec la conservation des *types*, comme une condition indispensable. M. *Dumas* considère deux espèces de types, savoir les *types chimiques* et les *types moléculaires*. D'après ses définitions, il est difficile de décider si ces deux dénominations signifient la même chose, ou bien si elles ont une signification différente, de sorte que le même type moléculaire ne soit pas toujours le même type chimique. Je vais donc citer sa propre définition.

« Je range en un même genre, ou, ce qui revient au même, je considère comme appartenant au même type chimique, les *corps qui renferment le même nombre d'équivalents, unis de la même manière, et qui jouissent des mêmes propriétés chimiques fondamentales.* »

M. *Dumas* n'a pas indiqué comment il fallait s'y prendre pour recon-

(1) Il paraît que M. Dumas sous-entend sous ce nom la combinaison $No + N^2O^5$.

naître si un même nombre d'équivalents sont combinés entre eux de la même manière, ou bien s'ils sont combinés d'une manière différente. M. *Dumas* a certainement de bonnes raisons pour en agir ainsi, car il n'appartient ni à lui ni à aucun autre chimiste de pouvoir comparer les manières semblables ou différentes dont un même nombre d'équivalents peuvent être combinés dans des composés différents. Or, comme cette question renferme le fondement de la définition des types chimiques, qui ne peut être qu'arbitraire, et qui de deux individus différents peut être envisagé différemment sans qu'on puisse donner la préférence ni à l'un ni à l'autre, il est évident que toute l'idée des types chimiques repose sur une base impossible à trouver. Cette circonstance, à elle seule, suffit pour montrer à quel point le terrain sur lequel cette nouvelle théorie repose est mouvant. Rien ne prouve mieux ce que je viens de dire, que cet essai d'en développer le principe fondamental :

« La définition du type chimique entraîne celle des propriétés que j'appelle fondamentales. Or, à quoi reconnaît-on une propriété fondamentale ? C'est une question à laquelle il est facile de répondre par des exemples qui pourront sembler concluants.

» Quand on fait bouillir l'acide chloracétique avec un alcali, ce corps se détruit tout-à-coup et se convertit en acide carbonique et en chloroforme. Si l'on range, comme je le fais, l'acide acétique et l'acide chloracétique dans un même genre, on est forcé d'en conclure que l'acide acétique, traité par les alcalis, se changera à son tour en gaz carbonique et en hydrogène carboné, correspondant au chloroforme, et en gaz des marais. »

Nous avons donc ici la définition des propriétés fondamentales, et nous allons la considérer de plus près. On voit immédiatement qu'elle se réduit simplement à un axiome d'arithmétique, qui dit que, si l'on ôte de quantités égales des quantités égales, les restes sont égaux. Il est peut-être moins difficile d'expliquer que de défendre pourquoi il a donné à cela le nom de propriété fondamentale.

M. *Dumas* a énoncé, dans son Mémoire sur l'acide chloracétique, que ce dernier et l'acide acétique possédaient des propriétés analogues, une saveur acide très-prononcée, de pouvoir cristalliser et de se volatiliser sans décomposition ; de là il tire sur-le-champ la conclusion que, lorsque dans un corps l'hydrogène a été échangé contre du chlore, le chlore joue dans le nouveau composé le rôle de l'hydrogène, et que ce nouveau composé possède, en général, les propriétés du corps qui lui a donné naissance. J'ai montré, par une comparaison des propriétés des deux acides, qu'en général ils ne se ressemblent pas plus que deux autres acides. M. *Dumas* (1) déclara alors que je n'avais nullement saisi son

(1) Comptes-rendus, 2e sem., 1839, p. 814.

opinion sur ce qu'il entend par propriétés fondamentales ; que cela signifie que, si l'on soustrait deux atomes d'acide carbonique de 1 atome de chacun des deux acides hydratés, il reste dans les deux acides un même nombre d'éléments, constituant par leur réunion deux combinaisons appartenant au même type : de sorte que de l'acide chloracétique il reste 2 atomes de carbone, 2 atomes d'hydrogène et 6 atomes de chlore; les deux derniers, représentant 8 atomes d'hydrogène, forment du chloroforme $C^2 H^2 Cl^6$, et de l'acide acétique il reste 2 atomes de carbone et 8 atomes d'hydrogène constituant le gaz des marais $= C^2 H^8$. Et, pour que ces deux corps, aussi totalement différents et ne se ressemblant qu'en ce qu'ils sont composés l'un et l'autre de 10 atomes élémentaires, puissent être considérés comme appartenant au même type, M. *Dumas* réunit 2 atomes de CH^4 en 1 atome de $C^2 H^8$, sans avoir d'autre raison pour doubler le poids atomique que de soutenir sa doctrine, qui tomberait sans cela. Il est donc évident, quant à la question des types chimiques, que la *combinaison des atomes entre eux d'une même manière* n'est qu'une simple supposition, qui peut être faite différemment par des personnes différentes; que ce qu'il y a de réel dans les propriétés fondamentales ne repose que sur un rapport numérique, et que l'existence d'un même type, au contraire, n'est qu'une supposition arbitraire.

Si maintenant nous faisons des comparaisons positives; si nous éliminons l'eau des deux acides, et que nous les considérions dans leur combinaison avec la potasse, par exemple, il faut, pour que la théorie des substitutions ait la moindre apparence de réalité, que les produits de destruction d'un même type soient eux-mêmes du même type. Nous avons vu que l'hydrate potassique transforme le chloracétate potassique, à l'aide de l'ébullition, en carbonate potassique et chloroforme; mais, si l'on traite l'acétate potassique de la même manière, l'acide acétique persiste sans altération. Or ceci paraît être de véritables propriétés fondamentales. Un acétate soumis à la distillation sèche fournit de l'acétone. Ce que le chloracétate potassique produit par la distillation sèche n'est pas encore connu; mais ce produit ressemblera probablement autant à l'acétone que l'hydrogène carboné au chloroforme. Pour obtenir de l'hydrogène carboné au moyen d'un acétate, il faut calciner ce dernier à l'état d'hydrate, dans un appareil de distillation, avec 3 à 4 fois son poids de baryte caustique, et même on n'en obtient pas quand le sel ou la base ne renferme pas au moins 1 atome d'eau pour chaque atome d'acétate.

Pour rendre compte de ce que M. *Dumas* entend par un type chimique, nous rapporterons ici quelques exemples qu'il donne lui-même, et dans lesquels j'écrirai les formules qui désignent les équivalents, pour plus de simplicité.

Acide formique.	$C^2 H^2 O^5$
Oxyde méthylique.	$C^2 O H^6$
Chloroforme.	$C^2 H^2 Cl^6$
Hydrogène carboné au minimum.	$C^2 H^2 H^6$
	$C^2 H^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Cl^4 \end{matrix} \right.$
Surchloride carbonique. . . .	$C^2 Cl^2 Cl^6$

Nous avons ici des combinaisons qui renferment un même nombre d'équivalents, 6, dans ce cas où chacune renferme 2 atomes de carbone dans le premier terme ; le second terme se compose d'un seul équivalent, qui peut être de l'oxygène, de l'hydrogène ou du chlore, suivant que cela s'adapte au but qu'on se propose ; dans le troisième terme il y a trois équivalents, qui peuvent également être de l'oxygène, de l'hydrogène ou du chlore. Si dans le troisième terme un seul élément ne suffit pas pour le compléter, il peut aussi renfermer deux équivalents de l'un ou de l'autre et un équivalent de l'un des deux : c'est ce que nous avons voulu faire entendre par la formule qui n'est pas précédée de nom. Il n'est du reste nullement nécessaire qu'un type renferme trois éléments, il peut tout aussi bien en renfermer deux ou quatre. Le rôle que les éléments jouent dans une combinaison ne dépend point de la nature des éléments mêmes, mais de la place qu'ils occupent dans la combinaison, comme nous le verrons plus bas. Ainsi, dans l'exemple ci-dessus, l'hydrogène de l'acide formique joue le même rôle que l'oxygène dans l'oxyde méthylique, et l'hydrogène de ce dernier joue le même rôle que l'oxygène dans l'acide formique ; de sorte que l'oxyde méthylique n'est autre chose que de l'acide formique, où ce qui est de l'oxygène dans l'un est de l'hydrogène dans l'autre, et réciproquement.

Quand maintenant une combinaison ne se compose que de deux éléments seulement, on multiplie son atome jusqu'à ce que la somme des équivalents soit égale à 6, comme on l'a fait ici avec l'hydrogène carboné dans la quatrième formule, et avec le surchloride carbonique dans la dernière. Cela fait, on partage les atomes de l'un des éléments, comme le montre cet exemple, de manière à ce qu'il y ait un équivalent dans le second terme, et les trois autres dans le troisième. Ainsi, le surchloride carbonique devient de l'acide formique ou de l'oxyde méthylique, dont l'oxygène est du chlore et l'hydrogène encore du chlore ; le gaz des marais serait de l'acide formique ou de l'oxyde méthylique, dont l'oxygène serait remplacé par de l'hydrogène. Mais M. *Dumas* n'a pas indiqué ici toute l'étendue du pouvoir de la théorie des substitutions. Nous avons vu, dans ce qui précède, que tous les éléments d'un composé, même le carbone, pouvaient être échangés. Si donc nous remplaçons dans $C^2 Cl^5$ le carbone par du chlore, nous aurons $Cl^4 Cl^2 Cl^6$, ou du gaz oxyde méthylique dans lequel tous les éléments sont remplacés

par du chlore. C'est de cette manière que se font les types moléculaires.

Vers la fin de sa discussion sur les types moléculaires, M. *Dumas* ajoute que « dans cette longue suite de recherches, qui a exigé six ans de travail et le concours des chimistes français les plus habiles, on s'est élevé, d'un coin obscur de la science, peu à peu et par la seule force de l'expérience, aux idées les plus générales de la philosophie naturelle. »

Quant aux radicaux organiques, j'ai été long-temps curieux de connaître l'opinion qu'en avait M. *Dumas*.

On sait qu'il y a eu une discussion scientifique entre MM. *Dumas* et *Liebig*, qui devait décider si l'éther doit être envisagé comme l'oxyde d'un radical organique, ou bien, comme M. *Dumas* l'a prétendu, comme une combinaison de 1 atome d'éthérine $C^4 H^8$ avec 1 atome d'eau.

Après un débat oral entre ces deux chimistes distingués, ils se rangèrent tous deux pour la première opinion ; et M. *Dumas* communiqua en leur nom une note à l'Académie des Sciences, dans laquelle il exposa une opinion sur la composition des corps organiques, qui consistait à les considérer comme renfermant des radicaux composés, combinés avec de l'oxygène, des corps haloïdes, etc., etc. M. *Dumas* fit connaître à cette occasion qu'il avait été occupé depuis 10 ans de recherches dont le but était de développer cette théorie. Il est à regretter qu'il n'ait communiqué jusqu'à ce jour aucune de ses recherches au monde savant. Depuis l'exposition qu'il a faite, de concert avec M. *Liebig*, nous n'avons rien vu de lui qui tendrait à montrer qu'il ait fait une application de l'idée de radicaux composés. Ses travaux sur l'acide tartrique et citrique et sur la théorie des substitutions ont été de nature à faire soupçonner qu'il était moins content de cette opinion. A cette occasion, il s'est aussi exprimé d'une manière si vague, que moi, pour ma part, je ne suis pas en état de saisir ce qu'il entend par un radical composé ou organique. Je citerai ses propres paroles.

« On sait que par radicaux organiques, on entend désigner certains corps composés qui pourraient fonctionner à la manière des corps simples, et qui entreraient comme eux, et suivant les mêmes lois, en combinaison avec les divers corps de la nature.

» Si par radicaux organiques on veut appeler des corps analogues au cyanogène, à l'amidogène, au radical oxalique ou benzoïque, nul doute que ce ne soient là, en effet, des corps composés qui font fonction de corps simples, comme leurs analogues de la chimie minérale : l'oxyde carbonique, l'acide sulfureux, l'oxyde nitrique et la vapeur nitreuse.

» Mais si par radicaux organiques il faut, comme le veut M. Berzélius, désigner certains composés invariables qui joueraient le rôle des métaux, la théorie des types, tout en admettant leur concours, ne peut pas admettre leur permanence.

» Ainsi, pour fixer les idées, dans la théorie des types l'essence

d'amandes amères est un type, dans lequel on peut substituer à un équivalent d'hydrogène un équivalent de chlore, de brôme, d'iode, d'oxygène ou d'amidogène, sans que le type soit altéré.

$$C^{14} H^{12} O^2$$
$$C^{14} H^{10} O^2$$
$$Cl^2$$
$$C^{14} H^{10} O^2$$
$$O$$
$$C^{14} H^{10} O^2$$
$$S$$
$$C^{14} H^{10} O^2$$
$$N^2 H^4$$

» Mais, tout en admettant que le système $C^{14} H^5 O^2$ pourrait être remplacé par un élément, la théorie des types ne le regarde pas comme un groupe invariable : elle croit qu'on peut lui enlever de l'hydrogène, le remplacer par du chlore ou lui faire subir toute autre modification, sans que sa nature fondamentale en soit altérée. »

Si l'on n'a pas maintenant quelque éclaircissement sur ce que M. *Dumas* entend par radicaux organiques, on a du moins appris que, dans la théorie des substitutions, on peut remplacer un équivalent d'hydrogène par deux équivalents d'hydrogène, pourvu qu'on ajoute à ces derniers encore un équivalent d'azote.

Pour faire sentir que notre nomenclature chimique actuelle est inapplicable aux combinaisons organiques, M. *Dumas* prouve qu'elle est fondée sur un faux principe de dualisme, sur un antagonisme dans la nature des corps qui se combinent, un avant-coureur de la théorie électro-chimique qui se développa plus tard. D'après la théorie des substitutions, les corps organiques doivent être classés en types correspondant à des genres, et en espèces, à peu près comme on le fait en histoire naturelle. Il donne l'exemple suivant : acide acétique, acide chloracétique; éther, chloréther; gaz oléfiant, gaz chloroléfiant.

Cette fois-ci M. *Dumas* est moins opposé aux opinions électro-chimiques qu'il n'en avait l'air dans son Mémoire sur la formation de l'acide chloracétique. Il n'est plus nécessaire maintenant d'être un adversaire de la théorie des substitutions, pour pouvoir défendre les relations électriques des éléments. Il les reconnaît : elles peuvent avoir quelque influence au moment où les combinaisons s'opèrent ou au moment où elles se détruisent; mais, une fois que les éléments sont combinés, personne ne sait du reste si les propriétés du corps composé dépendent de ces relations électriques. M. *Dumas* déclare qu'il combat uniquement *mes* idées électro-chimiques : je commets l'erreur de soupçonner que la nature des combinaisons dépend de la nature des éléments qui

les constituent ; lui, au contraire, montre que la nature des éléments n'y entre pour rien, et que l'influence des éléments sur les propriétés de la combinaison ne dépend que de leur position. Telle est la différence capitale entre nos deux opinions. Comme cette question sur la position des éléments pourrait peut-être paraître peu claire, puisque personne ne peut voir comment ils sont placés, M. *Dumas* a donné l'exemple suivant :

Oxyde éthylique	$C^4 H^{10} O$	Oxyde méthylique	$C^2 H^6 O$
Acide acétique	$C^4 H^6 O$ O^2	Acide formique	$C^2 H^2 O$ O^2

L'acide acétique est donc de l'oxyde éthylique, et l'acide formique de l'oxyde méthylique, dans lesquels 2 atomes d'oxygène sont placés comme de l'hydrogène, ce qui signifie qu'ils se comportent comme de l'hydrogène. Cette position des éléments est si claire qu'on ne peut s'y méprendre. Nous avons vu plus haut que l'acide formique est $C^2 H^2 O^3$ et l'oxyde méthylique $C^2 O H^6$: la disposition des éléments est donc variable suivant les circonstances, d'après la théorie des substitutions ; Il est à regretter que les propriétés qui dépendent de la constitution des corps ne se laissent pas manier comme la position des atomes dans les formules. La seule objection qu'on puisse faire à cette manière de démontrer, serait que tout n'est que formules, et même formules très-arbitraires ; mais la théorie des substitutions considère des objections de ce genre comme n'ayant aucune valeur.

M. *Pelouze* (1) a fait contre la théorie des substitutions, telle qu'elle a été exposée dans le Mémoire sur l'acide chloracétique, des objections fondées sur l'expérience qui paraissent avoir suscité le mémoire dont j'ai parlé. Il a démontré expérimentalement que la décomposition de l'acétate sodique aqueux, par la baryte caustique, avec production de CH^4, est une propriété générale de tous les corps composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'alcool et plusieurs autres, et par conséquent nullement un produit de décomposition propre à l'acide acétique seul. Se sert-on dans cette décomposition d'hydrate barytique, on n'obtient, comme on le comprend aisément, plus que de l'hydrogène pur, au lieu de carbure hydrique, pourvu toutefois que l'eau de l'hydrate soit en quantité suffisante. Ce fait n'est donc pas un soutien pour la théorie des substitutions et celle des types. Ce grand nombre de substitutions dont cette théorie se vante ne sont autre chose que des échanges ordinaires d'équivalents contre équivalents, comme tous ceux qui ont lieu entre les éléments des corps dans les changements réciproques, sans qu'on soit dans le cas de prévoir quand la substitution a lieu ou non, sans qu'on puisse y voir aucune liaison avec

(1) L'Institut, n° 316, p. 17 ; n° 318, p. 37 ; n° 323, p. 90.

quelques-uns de ces types que M. *Dumas* nous propose, et dans lesquels le nombre d'atomes peut être doublé arbitrairement, comme lorsqu'il substitue CH^4 à $C^2 H^8$; il n'existe aucun caractère positif à l'appui de la conservation des types, tout est hypothèse, et M. *Pelouze*, selon mon opinion, a saisi le sujet sous son véritable point de vue.

M. *Persoz* (1) a réclamé la découverte de la formation de CH^4 par la décomposition de l'acétate potassique soumis à la distillation sèche, avec un poids atomique égal d'hydrate potassique (2). Il a montré que dans ce cas l'acétone est décomposé par l'hydrate potassique, dont l'hydrogène et l'oxygène de l'eau qu'il renferme entrent dans de nouvelles combinaisons, soit à l'état d'acide carbonique qui s'unit à la base, soit à l'état de CH^4 qui s'échappe à l'état de gaz. D'après son opinion, ce ne sont pas les substitutions, mais bien la théorie des substitutions, telle que M. *Dumas* l'a établie, que l'on doit rejeter.

MM. *Laurent* et *Baudrimont* (3) ont soulevé contre M. *Dumas* des réclamations de priorité. C'est à l'histoire de la science et non à une relation de ses progrès qu'il appartient d'en faire mention, je les passerai donc sous silence. M. *Laurent* a défendu la théorie des substitutions pendant plusieurs années, dans le même sens que M. *Dumas* l'a adoptée plus tard. M. *Baudrimont* rejette la théorie des substitutions et ne considère la substitution que comme un simple échange d'équivalents.

M. *Gerhardt* (4) a essayé, en faisant usage des lois de substitutions de M. *Dumas*, d'expliquer la formation des combinaisons des corps organiques avec des oxydes ou avec des acides inorganiques. Elles sont de deux espèces : 1° celles dans lesquelles l'oxyde perd sa capacité de saturation, telles que le sulfobenzide, le nitrobenzide, etc., etc.; ceux-ci appartiennent au type benzine $= C^{12} H^{12}$: le sulfobenzide est

$$C^{12} \frac{H^{10}}{S\,O^2}$$

et le nitrobenzide

$$C^{12} \frac{H^{10}}{N^2\,O^4}.$$

Dans la première, un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'acide sulfureux; et dans la seconde, par un équivalent de vapeur nitreuse; 2° celles où l'oxyde ou l'acide inorganique conservent leur capacité de saturation : dans celles-ci il n'y a pas substitution, mais l'acide

(1) L'Institut, n° 323, p. 86.
(2) Introd. à l'étude de la chim. moléculaire, p. 527.
(3) Revue scientifique et industrielle, par Quesneville, I, p. 5.
(4) Ann. de ch. et de ph., LXXII, 186.

est combiné avec le corps organique d'une nouvelle manière que l'on peut désigner par *accouplement;* et le corps organique s'appelle dans ce cas la *copule*. S'il arrive qu'une partie de l'acide perde sa capacité de saturation, alors il y a eu à la fois et substitution et accouplement : par exemple dans l'acide sulfobenzique (1) $C^{14} H^{8} S^{2} O^{7}$. Il se compose de 1 atome d'acide benzoïque et 1 atome d'acide sulfurique, qui l'un et l'autre saturent 1 atome de base; mais cet acide benzoïque a un de ses équivalents d'hydrogène échangé contre l'équivalent d'acide sulfureux =

$$C^{14} \frac{H^{6}}{SO^{2}} O^{3}$$

On aperçoit ici déjà « cet avenir si riche en faits réalisables, si plein de découvertes accessibles que la loi des substitutions dévoile aux yeux du chimiste. »

Germination. — M. *Blengini* (2) a remarqué que les graines germent beaucoup plus vite quand on les arrose avec de l'eau à laquelle on mêle un grain d'iode ou de brome par livre d'eau. L'action de l'iode est plus prompte que celle du brome. L'iodure potassique et le bromure potassique accélèrent aussi la germination, mais moins que leurs haloïdes isolés.

Excrétions des végétaux dans la terre. — Dans le Rapport de 1834, p. 215 (éd. s.), j'ai mentionné quelques essais de M. *Macaire* qui venaient à l'appui de cette idée que M. *De Candolle* a avancée, qui consiste à ne pas envisager les racines des plantes comme faisant uniquement la fonction d'organes absorbants, mais aussi comme des organes qui transmettent à la terre des matières qui ne peuvent plus servir à leur organisation. Cette circonstance est la base rationnelle de l'assolement périodique des champs, d'après laquelle on doit changer de culture chaque année pour un même champ. Les excrétions de l'année précédente qui sont nuisibles pour la même espèce de plante peuvent servir de matière nutritive l'année suivante pour une plante d'une nature différente. M. *Macaire* fit ses expériences avec des plantes qu'il faisait croître dans l'eau, et il montra que cette eau renfermait pour chaque plante des excrétions d'une nature particulière. Mais une racine qui est continuellement entourée d'un dissolvant doit nécessairement par exosmose donner lieu à un échange entre l'eau et ses sucs propres.

(1) Dans le Rapport 1839, p. 390 (éd. s.), j'ai montré que cet acide est $C^{14} H^{8} O^{2} + 2 H^{2}O SO^{3}$, et, dans le courant de ce rapport, j'aurai l'occasion de parler d'une combinaison correspondante $C^{14} H^{8} O^{2} + H^{2} O N^{2} O^{5}$, à laquelle l'acide benzoïque et l'acide nitrique donnent naissance par leur réaction mutuelle; mais elle ne sature qu'un atome de base.

(2) Journ. de Pharm., xxv, 28.

M. *Braconnot* (1) a tâché d'arriver à la vérité à cet égard par des expériences directes. Il fit croître des plantes d'espèces différentes dans une terre d'une composition connue d'avance, chacune dans un vase à part et avec un fond non percé ; et il a soumis ensuite la terre à une nouvelle analyse chimique. J'omets ici les détails de ces expériences, et je me bornerai à rapporter le résultat auquel elles ont conduit, savoir : qu'aucune excrétion végétale n'a pu être découverte de cette manière, d'où M. *Braconnot* tire la conséquence, que, quelle que puisse être la cause rationnelle de la culture périodique, elle n'est pas du moins celle qui a été citée plus haut.

Les éléments inorganiques des plantes sont-ils variables dans des terrains différents? — M. *Lampadius* (2) a semé du froment dans cinq terrains fumés différents. Il mêla l'un d'eux avec de la poussière de quartz, un autre avec de la craie, le troisième avec de l'albumine pure, le quatrième avec du carbonate magnésique, et laissa le cinquième intact. Le froment de tous ces terrains produisit des cendres qui possédaient la même composition. Mais ces expériences ne prouvent rien du tout, car, en exceptant le mélange ajouté dont on peut prévoir a priori qu'il sera sans grande influence, le froment avait à côté de cela le même terrain fondamental.

De la valeur de différents bois et de leur charbon comme combustible. — M. *Winkler* (3) a fait de nombreuses expériences sur la valeur de différents bois et de leur charbon comme combustible. Il opéra, d'après la méthode de M. *Berthier*, en déterminant la quantité de plomb qu'un poids donné de combustible est capable de réduire. Ce travail est plutôt du ressort de l'économie que de la science, de sorte que je me borne à renvoyer au mémoire pour les détails.

Coloration de substances organiques par l'iode. — M. *Donné* a trouvé que l'iode colorait en jaune toutes les substances organiques azotées, tandis que celles qui ne renferment pas d'azote n'éprouvent pas cette coloration. M. *Payen* a répété les expériences de M. *Donné* et les a confirmées pour toutes les substances qu'il a soumises à l'épreuve.

Acides argéniques, acide citrique. — M. *Robiquet* (4) a communiqué quelques observations sur l'acide citrique. Cet acide fond à + 160° ; il se dissout après le refroidissement dans l'éther anhydre et se dépose de nouveau au bout de quelques heures en petits cristaux. Moins il a été altéré par la fusion, plus il se dépose complétement. La partie qui se dépose n'est plus soluble dans l'éther, mais elle consiste cependant en acide citrique inaltéré. M. *Robiquet* trouva cela fort remarquable.

(1) Ann. de ch. et de ph., LXII, 87.
(2) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 257.
(3) Ibid., XVII, 65.
(4) Journ. de Pharm., XXV, 77.

L'acide fondu est probablement $C^4 H^4 O^4 + H^2$; l'éther enleva de l'eau, et ce qui se précipita était probablement $C^6 H^6 O^6 + H^2 O$, c'est-à-dire la même combinaison qu'on obtient après l'efflorescence.

Il trouva, en outre, que l'acide citrique sec (sans indiquer celle des trois combinaisons avec l'eau qu'il entend) dissous dans 12 fois son poids d'acide sulfurique concentré et froid produit une liqueur incolore qui à + 20° ou 30° commence à dégager de l'oxyde carbonique avec une légère effervescence, à 40° le dégagement est plus rapide, et au delà de cette température l'oxyde carbonique est accompagné d'acide carbonique. Aux environs de + 75° on n'obtient que de l'acide carbonique, et en maintenant la température entre 75° et 100°, jusqu'à ce que tout dégagement ait cessé, l'acide citrique a perdu 53 à 55 p. 100 de son poids primitif.

Si l'on ajoute de l'eau au résidu rougeâtre, il répand une odeur d'acétone, et en le saturant par du carbonate sodique il se précipite une matière résineuse sous forme de flocons bruns. Ces flocons se dissolvent tant dans l'alcool que dans l'alcali et produisent une solution rose. Si l'on fait cristalliser le sulfate sodique, on obtient à la fin une eau-mère qui renferme un sel incristallisable. On traite ce sel par de l'acétate plombique, et le nouveau sel de plomb par de l'hydrogène sulfuré, on obtient alors après filtration et évaporation un acide incristallisable qui produit avec la strontiane et la baryte des sels incristallisables.

Il est à regretter que ces métamorphoses intéressantes n'aient pas été étudiées avec plus d'attention. Il est clair que le produit de la réaction de l'acide à + 40° où il se dégageait de l'oxyde carbonique a dû être tout différent de celui qui avait lieu à + 75° où il ne se dégageait que de l'acide carbonique. En supposant que l'hydrogène ne s'oxydât pas, il devrait se former $C^5 H^4 O^3$ dans le premier cas, et $C^2 H^4 O^2$ dans le second; mais l'expérience ne rend pas compte si ces composés étaient simplement dissous ou bien s'ils étaient combinés chimiquement à l'acide sulfurique.

M. *Bauss* (1) a communiqué quelques remarques pour confirmer l'existence de deux acides pyrogénés de l'acide citrique, dont l'un n'a pas été admis par M. *Robiquet* et M. *Liebig*. Il a observé que l'acide contesté est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide qu'ils reconnaissent; le premier exige 17 parties d'eau à + 15° pour se dissoudre et cristallise de cette dissolution en octaèdres rhomboïdaux, tandis que le second se dissout dans 1 partie d'eau à + 15°. Le sel d'argent de celui-ci renferme 1 atome d'eau, l'autre est anhydre. Le premier donne avec la potasse deux sels acides qui cristallisent, le second n'en forme qu'un.

Acide benzoïque, sa sublimation. — Depuis qu'on a commencé à

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 166.

ne plus attribuer en médecine à l'acide benzoïque, l'effet qu'on lui attribuait autrefois, changement dont on cherche la raison dans le mode de préparation actuel qui le fournit sans odeur, tandis qu'autrefois on le préparait par sublimation, ce qui lui donnait de l'odeur; on a de nouveau dans plusieurs pharmacopées introduit la méthode par sublimation, quand même elle est plus dispendieuse.

M. *Mohr* (1) a découvert une méthode de le préparer par sublimation qui mérite d'être employée généralement en pharmacie. On prend une casserole en fonte ou en tôle, de 8 à 9 pouces de diamètre sur 2 pouces de hauteur, dans laquelle on étend uniformément 1 livre de benjoin grossièrement concassé. On tend ensuite par-dessus l'ouverture une feuille de papier d'imprimerie que l'on colle solidement autour des bords de la casserole. On place au-dessus un cornet de papier fort, de la forme d'un chapeau d'homme sans bords dont on a soin de coller exactement toutes les jointures, on l'attache avec de la ficelle par son bord inférieur aux bords de la casserole, et l'on place tout l'appareil sur un bain de sable que l'on maintient à une température convenable pendant trois ou quatre heures, après quoi on laisse refroidir. Quand tout est froid, on retourne la casserole, on détache le cornet de papier et l'on découvre dans son intérieur de magnifiques cristaux d'un blanc éclatant. Le papier qui est au-dessus de la casserole et qu'on doit se garder de percer, laisse passer l'acide sous forme de gaz au travers de ses pores ; il retient l'huile qui accompagne l'acide, devient brun et empêche le sublimé de retomber dans le bain de résine, de sorte que l'on évite une purification. On obtient de cette manière 4 p. 100 d'acide du poids de résine employé.

Acide nitrobenzoïque. — M. *Plantamour* (2) a découvert un nouvel acide qu'on obtient par la réaction de l'acide nitrique sur l'acide cinnamique. M. *Dumas* avait trouvé que cette réaction donnait naissance à de l'essence d'amandes amères et de l'acide benzoïque. M. *Plantamour* retrouva la présence de l'essence d'amandes amères, mais l'acide n'était pas l'acide benzoïque. M. *Mulder*, qui a examiné cette réaction de plus près, trouva que cet acide pouvait s'obtenir non-seulement au moyen de l'acide cinnamique, mais aussi au moyen de l'acide benzoïque. Il renferme de l'acide nitrique en combinaison, et ressemble du reste, quant à l'extérieur, assez bien à l'acide benzoïque. Pour l'obtenir, on fait bouillir de l'acide benzoïque dans de l'acide nitrique jusqu'à ce que le dégagement d'oxyde nitrique cesse ; la liqueur est d'abord rouge, mais elle devient incolore plus tard. Le nouvel acide se dépose par le refroidissement en cristaux confus qu'il faut reprendre par l'eau bouillante et

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 166.
(2) Ibid., XXX, 349.

faire cristalliser plusieurs fois. M. *Plantamour* ne donna pas de nom à cet acide, M. *Mulder* l'appela *acide nitrobenzoïque.*

L'acide nitrobenzoïque cristallise par le refroidissement en faisceaux composés d'aiguilles fines. Il est très-peu soluble à froid, et assez soluble dans l'eau bouillante. L'excès d'acide qui ne se dissout pas, fond dans la liqueur bouillante et se réduit en une masse oléagineuse qui se fige par le refroidissement.

L'acide cristallisé ne perd pas de son poids à + 100°; il fond à + 127°, mais commence déjà à se sublimer à une température inférieure. Quand il est pur, il se sublime entièrement en cristaux déliés sans laisser de résidu. Les vapeurs ont une odeur étouffante et excitent la toux. Il se dissout dans 400 parties d'eau froide et 10 parties d'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il se sublime sans altération dans un courant de chlore. Il se dissout à l'aide de l'ébullition dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique et cristallise sans éprouver de modifications. L'acide sulfurique concentré le dissout également, quand on chauffe il commence à se sublimer; à une température plus élevée la liqueur devient rouge sans donner lieu à un dégagement de gaz. En prolongeant l'action de la chaleur, et étendant ensuite la liqueur avec de l'eau, on obtient des flocons gris qui sont le même acide non décomposé, et la dissolution est rouge. En saturant cette dernière par du carbonate barytique, elle prend une couleur brun-clair et produit par l'évaporation de petits cristaux arrondis d'un nouveau corps qui n'a pas été étudié. Voici le résultat de l'analyse de l'acide cristallisé et du sel d'argent.

	Acide.			Sel d'argent.		
	Trouvé.	At.	Théorie.	Trouvé.	At.	Théorie.
Carbone.	51,02	14	50,73	51,27	14	51,03
Hydrogène.	2,99	10	2,96	1,51	8	1,45
Azote.	8,44	2	8,39	5,06	2	5,13
Oxygène.	37,55	8	37,92	20,53	7	20,30
Oxyde argentique.	—	—	—	41,69	1	42,09

M. *Mulder* représente cette composition par la formule $C^{14} H^{8} O^{4} + N^{2} O^{5} + H^{2} O$. Il renfermerait ainsi un atome d'oxygène de plus et un double atome d'hydrogène de moins que l'acide benzoïque. Je rappellerai à cette occasion la composition de l'acide sulfobenzoïque (Rapport 1839, p. 590 (éd. s.) qui est d'après toute probabilité $C^{14} H^{8} O^{2} + 2 H^{2} O SO^{3}$.

On a évidemment ici le même oxyde organique combiné avec 1 atome d'acide nitrique dans $C^{14} H^{8} O^{2} + N^{2} O^{5} H^{2} O$ qui est la combinaison hydratée, et où l'eau est remplacée par un équivalent d'oxyde argentique dans le sel d'argent $C^{14} H^{8} O^{2} + Ag O N^{2} O^{5}$.

L'acide nitrobenzoïque est un acide puissant qui, en se combinant avec les bases, produit des sels qui sont solubles dans l'eau et l'alcool. Ils détonent quand on les chauffe fortement à l'état sec; quand on les expose à une chaleur plus modérée, il sublime de la nitrobenzide.

Sel potassique. Il est très-soluble et cristallise en aiguilles déliées. Quand on le chauffe, il se boursoufle en se ramifiant et produit une quantité considérable de nitrobenzide. Le *sel sodique* cristallise en gros grains, mais difficilement, et tombe en déliquescence à l'air. Le *sel ammonique* devient acide par l'évaporation et cristallise alors en aiguilles blanches, qui se subliment elles-mêmes à une chaleur convenable, et produisent de la nitrobenzide à une température plus élevée. Sa formule est $Az^2\,4\,H^2\,O\,C^{14}\,H^8\,O^2\,Az^2\,O^5\,2\,H^2\,O + H^2\,O\,C^{14}\,H^8\,O^2\,Az^2\,O^5$. On obtient le même sel en faisant passer un courant d'ammoniaque sèche sur l'acide hydraté.

Le *sel barytique* cristallise en aiguilles éclatantes qui renferment 4 atomes d'eau qu'on peut éloigner à + 100°. Le *sel strontianique* cristallise en lames minces penniformes sans éclat. Il renferme 5 atomes d'eau, dont 2 s'échappent à + 100° et les 3 autres à + 150°. Le *sel calcique* cristallise en aiguilles fines qui possèdent peu d'éclat; elles renferment 2 atomes d'eau, dont l'un est chassé à + 100° et l'autre à environ + 190°.

Le *sel zincique* cristallise en lames avec 5 atomes d'eau de cristallisation qui sont chassés à + 150°. Quand on le prépare par double décomposition, il se précipite un sel basique gélatineux. Le *sel manganeux* cristallise avec 4 atomes d'eau, dont 2 s'en vont à + 70° et les 2 autres à + 115°. Le *sel plombique* préparé par double décomposition présente cela de particulier que lorsqu'on se borne simplement à laver et exprimer le précipité, il se trouve composé précisément de 1 atome d'oxyde plombique et de 3 atomes de sel neutre. Quand on verse goutte à goutte de l'acétate plombique dans une dissolution bouillante de l'acide, mais pas trop concentrée, tant que le précipité se redissout, on obtient le sel neutre en cristaux fins par le refroidissement. Ce sel est anhydre.

Le *sel cuivrique* se présente sous forme d'un précipité bleu pulvérulent qui renferme 1 atome d'eau. Le *sel argentique* est un peu soluble dans l'eau et cristallise en paillettes qui abandonnent de l'acide à 100° sous forme d'un sublimé, et le sel qui reste est grisâtre. Quand on soumet ce sel à la distillation dans un appareil convenable à + 200°, il produit une grande quantité de nitrobenzide qu'on peut facilement obtenir ainsi à l'état de pureté parfaite en la distillant de nouveau sur un peu de carbonate calcique. Ce sel est anhydre.

M. *Mulder* s'est assuré que l'acide nitrique ne décompose pas l'acide succinique, même à l'aide de l'ébullition.

Acide carbobenzoïque. M. *Plantamour* (1) a découvert encore un

(1) Ann. der Pharm., xxx, 344.

nouvel acide qu'il a appelé acide *carbobenzoïque*, par la raison, qu'à composition égale d'ailleurs, il renferme 1 atome de carbone de plus que l'acide benzoïque. Ce nom n'étant pas bien choisi, M. *Plantamour* a adopté, à ma proposition, le nom d'*acide myoxylique* qui rappelle son extraction du baume du Pérou *. On obtient cet acide de la manière suivante : on secoue à froid l'huile du baume du Pérou, la cinnaméine de M. *Frémy* (Rapport de 1839, p. 466, éd. s.), avec une solution concentrée d'hydrate potassique dans l'alcool; le mélange se fige en un savon d'une odeur fort agréable. En reprenant par l'eau, il se sépare un liquide oléagineux auquel nous reviendrons plus tard. On soumet le tout à la distillation à une chaleur convenable, en ajoutant à mesure de l'eau sur le résidu et en enlevant le liquide oléagineux (la péruvine de M. Frémy) avec une pipette. On reprend le résidu par un peu d'eau, et on ajoute de l'acide chlorhydrique, qui produit un précipité caillebotté d'acide cinnamique qu'on lave, qu'on exprime et qu'on dissout dans l'eau bouillante, d'où l'acide cinnamique cristallise en grandes lames éclatantes par le refroidissement. En séparant l'eau mère des cristaux et l'évaporant, on obtient encore des lames d'acide cinnamique mêlées d'acide myoxylique qu'on sépare au moyen du filtre; et l'on obtient finalement l'acide myoxylique pur en prolongeant l'évaporation de l'eau-mère sous forme de cristaux arrondis groupés en choufleurs. L'acide sec se sublime en grains sans éclat, qui sont également groupés en forme de choufleurs. On peut, de cette manière, le purifier et le séparer de l'acide cinnamique, car il se sublime à une température (+ 120° — 150°) à laquelle l'acide cinnamique n'est pas volatil. L'acide myoxylique fond à 105° et se sublime à une température un peu supérieure, sans bouillir. Son point d'ébullition est à + 250°. Il est plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque, et se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition a été déterminée par l'analyse de l'acide sublimé et du sel d'argent. Voici les résultats.

	Acide.			Sel d'argent.		
	Trouvé.	Atomes.	Théorie.	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	70,371	15	70,61	37,93	15	38,46
Hydrogène. .	5,175	12	4,62	2,57	10	2,09
Oxygène. . .	24,454	4	24,67	14,00	4	14,11
Argent. . . .	»	»	»	45,70	1	45,34

$= H^2 O + C^{15} H^{10} O^3$ et $Ag O + C^{15} H^{10} O^3$. Le poids atomique de l'acide est 1508,966. Il paraîtrait cependant que l'hydrogène a été supposé en quantité trop faible dans la formule. Or, comme on obtient généralement un excès d'hydrogène par le défaut de matériaux bien secs, la

* M. *Richter* a donné auparavant le nom d'acide myoxylique à un acide qu'il croyait nouveau, mais qui n'est évidemment que de l'acide cinnamique impur. — (Journ. für pr. Chemie, XIII, 172.)

faute commise est d'autant plus visible sur l'excès d'oxygène. L'analyse s'accorde mieux avec la formule en la calculant de la manière suivante,

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	70,871	15	70,18
Hydrogène. . .	5,175	14	5,34
Oxygène. . . .	24,454	4	24,48

ce qui conduit à la formule $C^{15} H^{12} O^{3} + H^{2} O$; mais alors l'analogie avec l'acide benzoïque disparaît. Le *sel barytique* cristallise en masses arrondies et renferme 1 atome d'eau. Le *sel calcique* présente la même forme, mais renferme 2 atomes d'eau. Le *sel plombique* ressemble au sel barytique, mais il est anhydre. Le *sel argentique* se précipite en grumeaux un peu solubles dans l'eau chaude, mais une partie de l'argent se réduit à l'état métallique.

Acide benzilique. — On sait que l'huile d'amandes amères brute, à laquelle on ajoute une dissolution aqueuse de potasse, de baryte ou de chaux caustiques, et qu'on abandonne dans un flacon fermé à un endroit chaud, se métamorphose entièrement, et dépose une matière cristalline blanche composée de $C^{14} H^{12} O^{2}$ connue sous le nom de benzoïne. On sait aussi, d'après les expériences de M. *Laurent* (Rapport 1836, p. 240, éd. s.), que lorsqu'on fait passer du chlore gazeux sur de la benzoïne fondue, il enlève 2 atomes d'hydrogène et qu'il reste $C^{14} H^{10} O^{2}$, un corps qui possède la même composition que le benzoïle de MM. *Liebig* et *Wœhler*. M. *Laurent* observa que ce corps traité par une solution alcoolique de potasse produisit un acide qu'il croyait être de l'acide benzoïque. M. *Liebig* a examiné cette réaction de plus près et a montré que cet acide n'est point de l'acide benzoïque, mais un acide nouveau. Il donna le nom de *benzile* à ce corps isomérique avec le benzoïle, et le nom d'*acide benzilique* (1) à ce nouvel acide auquel il donne naissance.

On obtient ce nouvel acide en dissolvant du benzile à l'aide de l'ébullition dans une solution assez concentrée de potasse dans l'alcool. La liqueur devient violette, et l'on pousse l'ébullition jusqu'à ce que cette couleur disparaisse. On ajoute alors du benzile et on ne s'arrête qu'un moment avant que la liqueur ne cesse d'avoir une réaction alcaline. On évapore à siccité au bain-marie, et on place le sel sous une cloche dans laquelle on entretient une atmosphère d'acide carbonique pour carbonater l'excès d'alcali, de sorte qu'on peut ensuite extraire le benzilate potassique au moyen de l'alcool. On sépare l'alcool par la distillation, on reprend par l'eau, on décolore le sel par du charbon animal et l'on concentre jusqu'à cristallisation.

Cela posé, on verse goutte à goutte le sel potassique dans de l'acide

(1) Ann. der Pharm., xxxi, 229.

chlorhydrique étendu et bouillant, mais qui est en quantité plus que suffisante pour saturer la potasse du sel. L'acide paraît au premier moment sous forme d'un précipité, mais il se redissout de nouveau et reparaît pendant le refroidissement sous forme d'aiguilles longues et transparentes qui renferment de l'eau ; il ne reste qu'une quantité insignifiante de l'acide dans l'eau-mère. L'acide benzilique fond à + 120° sans perdre de son eau ; à une température plus élevée, il se colore en rouge et abandonne des vapeurs violettes qui se condensent sous forme d'une huile rouge-carmin. Il reste dans la cornue un résidu charbonneux, poreux. Chauffé à l'air, il répand une odeur particulière, s'enflamme, brûle avec une flamme fuligineuse et laisse un résidu de charbon. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. La dissolution alcoolique possède un goût amer presque métallique. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en lui communiquant une belle couleur rouge-carmin. La couleur disparaît quand on ajoute de l'eau, et reparaît par la concentration.

M. *Liebig* a fait analyser dans son laboratoire l'acide et le sel argentiques par M. *Zinin*. Ils se composent de :

	Acide hydraté.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	74,15	28	74,05	50,098	28	50,60
Hydrogène. . .	5,51	24	5,18	3,567	22	3,24
Oxygène. . . .	20,54	6	20,76	14,635	6	14,18
Argent.	»	»	»	31,980	1	31,98

$= 2\,C^{14}\,H^{11} + 5\,O$ combiné dans le premier cas avec 1 atome d'eau, et dans le second avec 1 atome d'oxyde argentique. Trois de ces sels ont été examinés.

Le *sel potassique* cristallise en grands cristaux transparents, dont la forme n'a pas encore été déterminée ; il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, et est insoluble dans l'éther. Une dissolution concentrée de ce sel dans l'eau bouillante se fige par le refroidissement en une masse composée de lamelles minces et étroites. Ce sel est anhydre, il fond à + 200° et se solidifie de nouveau par le refroidissement. Soumis à la distillation sèche, il produit une huile volatile incolore, et dont l'odeur rappelle celle de la naphtaline. On peut la soumettre à une seconde distillation sans qu'elle se décompose ; elle est insoluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool.

Le *sel plombique* se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, anhydre, un peu soluble dans l'eau bouillante ; elle fond à + 100° en un liquide rouge, et produit par la distillation sèche la même huile rouge que l'acide.

Le *sel argentique* est une poudre blanche, cristalline, un peu soluble dans l'eau bouillante et anhydre ; elle ne perd pas de son poids à + 100°, mais devient bleue ; à une température plus élevée, elle devient rouge et produit la vapeur violette mentionnée plus haut.

Cette huile rouge, qu'on obtient par la distillation de l'acide, supporte une seconde distillation sans s'altérer. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et n'est précipitée qu'imparfaitement de cette dissolution par l'eau. La potasse, l'ammoniaque et l'acide nitrique font disparaître cette couleur rouge, mais elle est inaltérable par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Acide saccharique. — Dans le Rapport précédent, p. 382, éd. s., j'ai dit que M. *Thaulow* (1), dans une analyse de l'acide saccharique (appelé précédemment acide malique artificiel), avait trouvé une composition semblable pour les sels neutres ; la même que M. *Hess* avait trouvée avant lui : et cela, une composition isomérique avec l'acide mucique. Mais M. *Thaulow* remarqua que, lorsqu'on fait bouillir du saccharate potassique avec un excès de sous-acétate plombique, on obtient un sel qui, après les lavages convenables et séché, se compose de $Pb^5 O + C^{12} H^{10} O^{11}$, et en tira la conséquence, d'accord avec la théorie des acides polybasiques de M. *Liebig* (Rapport 1839, p. 368, éd. s.), que les nombres relatifs d'atomes exprimés par cette formule, expriment la véritable composition et capacité de saturation de l'acide. M. *Hess* a répété les expériences de M. *Thaulow*, et a trouvé que les chiffres fournis par l'analyse n'étant pas parfaitement exacts, la conséquence que j'en tirai dans le rapport précédent était inexacte. M. *Hess* prépara le sel basique par le même procédé que M. *Thaulow*, le décomposa par l'hydrogène sulfuré, neutralisa l'acide par l'oxyde zincique et évapora la dissolution tant qu'il se déposait un sel zincique sous forme cristalline. L'analyse de ce sel prouva qu'il était du saccharate zincique. Il resta alors une eau-mère incristallisable dans laquelle l'acétate de plomb tribasique précipita un sel qui fournit par l'analyse 11,16 de charbon, 1,05 d'hydrogène, 15,66 d'oxygène et 72,13 d'oxyde plombique. L'oxygène de l'acide est à peu près trois fois plus considérable que l'oxygène de la base, d'où suit la formule $Pb O + C^5 H^5 O^5$. Il est à regretter que M. *Hess* ait abandonné cette nouvelle combinaison sans examiner davantage l'acide qui y est renfermé et qui paraît être nouveau. En tout cas, il est évident que le sel que M. *Thaulow* a analysé renfermait de l'oxyde plombique combiné avec deux acides différents.

Acide tannique. — M. *Hunefeld* (2) a fait différents essais pour transformer l'acide tannique en acide gallique, en le soumettant à l'in-

(1) Pogg. Ann., XLVI, 411.
(2) Journ. für pract. Chemie, XVI, 359.

fluence de matières oxydantes, telles que l'oxygène, le suroxyde manganique avec et sans acide sulfurique, l'acide chromique, l'oxyde mercurique, etc., etc. Tous ces essais conduisirent à des résultats négatifs; l'acide tannique se détruit, et les produits de la métamorphose n'ont pas été examinés, ni quant à leur nature, ni quant à leur composition.

Acide cachonique. — M. *Wackenroder* (1) a fait connaître quelques observations sur l'acide cachonique. Il préfère le cachou du Bengale, pour sa préparation, à celui de Bombay. Il le réduit en poudre, le fait macérer avec trois fois son poids d'eau froide et l'exprime. Il fait bouillir le résidu brun avec huit fois son poids d'eau, filtre la liqueur bouillante et obtient l'acide cachonique brun par le refroidissement. Des décoctions répétées du résidu brun dans l'eau fournissent un acide presque incolore. Pour se procurer l'acide incolore, on redissout l'acide impur dans l'eau bouillante, et on le traite par du noir d'ivoire purifié, mais non pas avec du charbon animal obtenu après la lessive du sang qui renferme de l'alcali et qui le rend brun et incristallisable. L'acide qui se précipite de la dissolution bouillante après la filtration, se maintient incolore pourvu qu'on l'exprime rapidement et qu'on le fasse sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Cet acide paraît exister sous trois états d'hydratation différents. L'acide séché de la manière qui vient d'être dite, parait ne renfermer que de l'eau basique; mais malgré l'eau qu'on y suppose, il ne possède pas la propriété d'absorber le gaz ammoniac.

M. *Wackenroder* laisse tomber une goutte de la dissolution bouillante d'acide cachonique sur un verre de montre pour examiner sous le microscope les cristaux qui se forment par le refroidissement. Ce sont des aiguilles appointées aux deux bouts et réunies en faisceaux. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. M. *Wackenroder* les considère comme une combinaison plus hydratée que la précédente. Cependant il paraîtrait plutôt que ce sont des cristaux de la même combinaison, mais plus distincts et mieux déterminés; ils tombent en déliquescence dans une atmosphère ammoniacale, et sèchent de nouveau à l'air en fournissant un sel ammonique incolore.

La troisième combinaison se forme quand on délaye la première dans un peu d'eau, où elle se gonfle en une masse volumineuse qui se colore à l'air et qui devient brune en absorbant de l'ammoniaque.

On peut fondre l'acide cachonique dans une cuiller de platine en un liquide incolore qui se fige sans s'altérer. A une température un peu plus élevée, il devient brun. Soumis à la distillation sèche, il ne produit pas de sublimé solide et laisse un résidu charbonneux volumineux.

Il ne donne aucune réaction avec le sulfate ferreux tant que celui-ci

(1) Ann. der Pharm., xxxi, 72.

ne renferme pas d'oxyde ferrique ; mais si le sel ferreux est dissous dans une eau de source qui renferme de la chaux, ou bien à laquelle on a ajouté un peu d'acétate potassique, c'est-à-dire lorsque l'oxyde ferreux est en partie combiné à un acide moins puissant que l'acide sulfurique, la dissolution devient bleu-violet, comme il arrive avec l'acide gallique. En ajoutant de l'acide acétique, la couleur de l'acide cachonique se détruit, mais celle de l'acide gallique se conserve. L'acide cachonique produit avec le chlorure ferrique une liqueur verte qui donne un précipité noir-violet par l'addition d'un acétate alcalin ; ce précipité se redissout dans l'acide acétique libre. L'acide gallique produit la même réaction, mais l'acide acétique ne redissout pas le précipité.

Acide pyrocachonique. — M. *Reinsch* (1) a montré que lorsqu'on soumet le cachou à la distillation sèche, on obtient une eau presque incolore et mêlée avec une huile empyreumatique qui rappelle l'odeur de la créosote ; par l'évaporation de cette eau on retire du cachou employé 1 p. 100 d'un acide cristallisé en petites aiguilles prismatiques qu'il appelle acide pyrocachonique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se laisse fondre et sublimer, mais il éprouve par la sublimation une décomposition partielle. Il produit à peu près les mêmes réactions avec les sels ferreux et les sels ferriques que l'acide cachonique. Il ne se forme pas de précipité de sel d'argent par le nitrate argentique, mais il se précipite après quelques instants de l'argent métallique sous forme d'une poudre grise. Il produit un précipité blanc avec l'acétate plombique, et un précipité vert-olive avec l'acétate cuivrique. Un excès d'alcali le décompose et lui communique une couleur brune. Il se distingue de l'acide précédent particulièrement par sa solubilité dans l'eau.

Acide chélidonique. — M. *Probst* (2) a donné la description d'un nouvel acide renfermé dans le chélidonium majus, et qu'il appelle *acide chélidonique.* Voici son extraction de cette plante : on fait digérer les racines sèches ou fraîches, les tiges et les feuilles, avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de carbonate sodique pour le séparer des bases avec lesquelles il est combiné dans la plante. On sursature ensuite avec de l'acide nitrique de manière à ce que la liqueur possède une forte réaction acide ; on filtre et on traite par l'acétate plombique qui produit un précipité gris-jaunâtre. On exprime bien ce dernier et on le fait digérer dans l'eau renfermant 1/32 de son poids d'eau-forte, on filtre de nouveau et on lave d'abord avec de l'eau acidulée, avec le même acide, puis avec de l'eau pure. Cela posé, on le décompose par du sulfure sodique, on fait bouillir le mélange avec du charbon animal, on décompose l'excès de sulfure sodique à l'aide d'un peu d'acide, on filtre,

(1) Buchner's Repert. Z. R., XVIII, 56.
(2) Ann. der Pharm., XXIX, 116.

on concentre par l'évaporation et on traite ensuite par de l'acide sulfurique étendu tant qu'il se produit un précipité d'acide chélidonique. On filtre et on lave à l'eau froide. La dissolution et l'eau de lavage produisent encore un peu d'acide par l'évaporation. On obtient l'acide cristallisé en le dissolvant dans l'eau bouillante et laissant refroidir. Cet acide forme de petits cristaux incolores, d'une saveur très-acide et qui se ternissent à l'air. Il n'est pas volatil et se décompose par la distillation sèche en laissant un résidu de charbon. Il se dissout dans 166 parties d'eau à + 18° et dans 26 parties d'eau bouillante. Il faut 709 parties d'alcool de 0,856 à + 22° pour le dissoudre. Sa dissolution aqueuse concentrée et bouillante se prend en un magma de petits cristaux par le refroidissement. La propriété la plus saillante de cet acide et qui le fait reconnaître parmi un grand nombre d'autres acides, consiste en ce qu'il produit un précipité avec le nitrate plombique, et cela même en présence d'un assez grand excès d'acide nitrique. Quelques acides dont on peut le distinguer de cette manière, sont l'acide citrique, l'acide malique, l'acide tartrique et l'acide phosphorique dont les sels plombiques ne se précipitent pas dans une liqueur acide. Le sel plombique est soluble dans l'acide nitrique concentré, ainsi que dans un excès de nitrate plombique. Il faut donc éviter un excès de ce dernier quand il s'agit de le préparer. L'acide même n'a pas été analysé, mais on a déterminé sa capacité de saturation au moyen du sel argentique; elle est égale à 896. Son poids atomique est alors 1117,61, ce qui peut peut-être correspondre à une composition de la forme $C^{10} H^{8} O^{5}$ dont le poids atomique est 1114,3, ou à $C^{8} H^{32} O^{3}$ dont le poids atomique est 1111,2. Il décompose les carbonates avec une forte effervescence.

Le *sel potassique* est très-soluble et cristallise en aiguilles déliées. Le *sel sodique* cristallise plus facilement et en aiguilles plus grandes, qui s'effleurissent par l'évaporation spontanée et tombent en efflorescence à l'air. Le sel séché à + 100° se dissout dans 13,5 parties d'eau à + 13°. Le *sel ammonique* ressemble au sel potassique, mais cristallise plus difficilement. Le *sel barytique* se présente sous forme d'un précipité granuleux et cristallin peu soluble. Le *sel strontianique* se dépose de sa dissolution bouillante et saturée en aiguilles fines et entrelacées. Il se dissout dans 224 parties d'eau à + 16° après avoir été séché à + 100°. Le *sel calcique* ressemble au précédent, mais est moins soluble à froid et plus soluble à chaud; il se dissout aussi en petite quantité dans l'alcool étendu. Quand on chauffe la dissolution de ce sel en y ajoutant de l'eau de chaux, il se forme un précipité volumineux d'un sel basique. Le *sel magnésique* cristallise en aiguilles assemblées en faisceaux qui s'effleurissent à l'air et se dissolvent dans 79 parties d'eau à + 16° après avoir été séchées à + 100°. Le *sel zincique* cristallise en aiguilles. Quand il a été séché à + 100°, il se dissout dans 146 parties

d'eau à + 16°. Le *sel cuivrique* se dépose en grands cristaux vert d'herbe, quand on évapore par l'ébullition un mélange de sulfate cuivrique avec le sel potassique. Il est très-difficilement soluble dans l'eau. Le *sel argentique* se précipite sous forme d'un précipité caillebotté soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Il supporte une température de + 135°, mais détone à une température plus élevée. Il se compose, d'après l'analyse, de 43,5 d'acide et de 56,5 d'oxyde d'argent.

Acide vératrique. — M. *Merk* (1) a découvert dans la graine du vératrum sabadilla un nouvel acide qui possède des propriétés différentes de celles de l'acide céradique de MM. *Pelletier* et *Caventon;* il appartient à la catégorie des acides gras volatils.

On se procure l'acide vératrique de la manière suivante : on traite les graines de céradille par de l'alcool mélangé d'acide sulfurique, on filtre la dissolution, on sépare l'acide sulfurique par la chaux, qui produit simultanément un sel calcique soluble dans l'alcool, et qu'on sépare de ce dernier par la distillation. La liqueur aqueuse qui reste laisse déposer de la vératrine et retient le sel calcique en dissolution. Pour obtenir l'acide, on mêle la dissolution chaude du sel calcique avec un peu d'acide sulfurique, on filtre pour séparer le gypse, et on abandonne à la cristallisation. On reprend l'acide par l'alcool, on le sépare du gypse au moyen du filtre, on le fait bouillir avec du charbon animal, on filtre de nouveau et on obtient par l'évaporation spontanée des aiguilles à 4 pans de l'acide en question. Exposé à la chaleur, il perd de l'eau et devient d'un blanc mat; il fond à une température supérieure en un liquide incolore, et sublime plus tard sans se décomposer et sans laisser de résidu. Il est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant le dissout en plus grande quantité que l'alcool froid; l'éther de même. Les sels à base alcaline sont cristallisables, ne s'effleurissent pas et se dissolvent tant dans l'eau que dans l'alcool. Les combinaisons plombiques et argentiques sont peu solubles dans l'eau froide, mais s'y dissolvent cependant ainsi que dans l'alcool. L'acide sulfurique et l'acide nitrique paraissent n'exercer aucune action sur cet acide.

M. *Schrœtter* a analysé l'acide vératrique dans le laboratoire de M. Liebig. L'acide sec, d'après cette analyse, se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	59,95	18	59,803
Hydrogène.	5,49	20	5,424
Oxygène.	34,56	8	34,773

L'analyse du sel d'argent montra que la formule de l'acide est (2

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 188 et 190.

$C^9 H^9 + 7 O) + H^2 O$, et que dans le sel d'argent l'atome d'eau est remplacé par Ag O.

Acide fumarique. — M. *Probst* (1) a trouvé dans le glaucium luteum un nouvel acide qui ressemble tellement, quant à ses propriétés, à l'acide fumarique, qu'on peut avec assez de certitude l'admettre comme identique avec ce dernier.

Acide cinnamique. — M. *G. Rose* (2) a déterminé la forme cristalline de l'acide cinnamique. Il appartient au système cristallin appelé en Allemagne zwei-und ein-gliedrig, ce sont des prismes rhomboïdaux de 79° qui sont faiblement tronqués sur les arêtes obtuses latérales, et au contraire tellement tronqués sur les arêtes aiguës, que les cristaux présentent les formes de tables. Ils sont terminés par un biseau oblique dont l'une des faces fait avec l'arête aiguë qu'elle remplace un angle de 95° 25', et dont l'autre fait avec la grande face correspondante un angle de 115° 10'. Il y a enfin de petites facettes de troncature sur les arêtes entre les deux faces du biseau. Les cristaux ont des faces de clivage très-complètes, parallèlement aux grandes faces de troncature.

M. *E. Simon* (3) a communiqué que l'acide cinnamique se transforme en huile d'amandes amères par sa distillation avec un mélange d'acide sulfurique et de bichrômate potassique.

Si l'on distille, au contraire, cet acide avec 3 fois son poids de chaux éteinte, on obtient une huile incolore assez volatile, qui ressemble beaucoup à la benzine, partage avec elle la même composition, mais qui possède des propriétés toutes différentes et probablement aussi un poids atomique différent. M. *Simon* l'appelle *cinnamomine*. Traitée par l'acide nitrique fumant, elle produit un corps qui, par son goût et son odeur, ressemble à la nitrobenzide et qu'il appelle *nitrocinnamomide*. Une recherche plus approfondie de ces composés ne manquerait pas d'intérêt théorique.

M. *Herzog* (4) a fait une espèce de monographie de l'acide cinnamique, dans laquelle plusieurs combinaisons et métamorphoses de cet acide sont simplement indiquées, sans être examinées de plus près. C'est de cette manière qu'il parle d'un acide sulfocinnamique qui se combine avec des bases; de composés formés de cet acide avec du chlore et du brôme, qui se combinent sans décomposition avec des bases, et d'une combinaison avec l'iode cristallisable. Il a aussi produit la cinnamomine de M. *Simon*, et remarque que l'acide sulfurique la dissout en séparant un corps blanc qui s'attache au verre d'une manière analogue à un

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 241.
(2) Ibid., p. 270.
(3) Ibid., p. 271
(4) Archiv. der Pharm., XX, 159.

vernis. Le mélange répand d'abord l'odeur d'huile de naphte, et ensuite celle de l'huile d'amandes amères. L'acide nitrique dissout la cinnamomine sans dégagement de gaz sensible et produit une liqueur qui se trouble par l'eau, et finit par déposer un corps huileux dont l'odeur rappelle celle de l'huile d'amandes amères. Le chlore transforme la cinnamomine en un corps cristallisé incolore, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther.

D'après M. *Herzog*, l'acide cinnamique jouit de la propriété de donner naissance à des sels à plusieurs degrés de saturation différente. Les sels à base alcaline sont très-solubles dans l'eau, ceux à base de terres alcalines sont peu solubles à froid et très-solubles à chaud, et ceux à base d'oxydes métalliques proprement dits sont peu solubles tant à chaud qu'à froid. La propriété qui le distingue de l'acide benzoïque consiste en ce que lorsqu'on verse goutte à goutte des sels manganeux dans des cinnamates alcalins, il y a production d'un précipité blanc qui ne tarde pas à devenir jaune et cristallin, tandis que les benzoates alcalins ne produisent pas de précipité. Les sels potassique, sodique, ammonique, barytique, strontianique, calcique et magnésique fournissent des cristaux qui appartiennent, ainsi que l'acide lui-même, au système appelé en Allemagne zwei-und ein-gliedrig. Les sels potassique et sodique renferment 1 atome d'eau de cristallisation, ainsi que le sel calcique; le sel barytique renferme 2 atomes d'eau, et le sel ammonique est anhydre. Le sel manganeux est un peu soluble dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement en cristaux jaunâtres. Le sel plombique se précipite sous forme d'une poudre cristalline et grenue, il est anhydre. Le sel argentique est floconneux, anhydre et presque insoluble dans l'eau pure. Les sels zincique, ferrique, cobaltique, niccolique, stannique, bismuthique, uranique, cuivrique et mercurique sont des précipités ou incolores, ou bien possédant la couleur qui accompagne ces sels ordinairement. Les sels aurique et platinique produisent des jaunâtres précipités qui noircissent au soleil. Le cinnamate potassique produit dans le tartrate antimonico-potassique un sel double de cinnamate antimonico-potassique qui se précipite en écailles cristallines.

Acide spiréique. — M. *Lœvig* (1) a fait connaître ses expériences ultérieures sur l'acide spiréique. Dans le Rapport précédent, p. 451 (éd. s.), il a été question des recherches détaillées que M. *Piria* a faites sur l'acide spiréique produit par la salicine, l'acide sulfurique et le peroxyde manganique. MM. *Lœvig* et *Dumas* (2) déclarèrent alors que cet acide est identique avec l'acide qu'on retire de la spiraea ulmaria. M. *Lœvig* communiqua la première analyse de cet acide en 1835;

(1) Pogg. Ann., XVLI, 57.
(2) Archiv. der Pharm., XVIII, 277.

d'après les analyses exécutées sur un grand nombre de ses combinaisons, il l'a trouvé composé de $C^{12} H^{10} O^{5}$. Dans le Rapport précédent, je fis remarquer que M. *Lœvig* avait trouvé 2 atomes de carbone de moins que M. *Piria* dans toutes les combinaisons que M. *Lœvig* a analysées, et que les résultats de l'analyse s'accordaient également bien avec les résultats du calcul. Les expériences postérieures que M. *Lœvig* vient de publier, ont de commun avec ses premières expériences que les résultats de l'analyse s'accordent avec le calcul; et tout comme les résultats analytiques s'accordaient avec 12 atomes de carbone, ils s'accordent aussi maintenant également bien avec 13 atomes de carbone, ce qui suppose cependant 1 atome de carbone de moins que M. *Piria* a trouvé. L'analyse du sel plombique fait cependant exception à cette uniformité de résultats, car ici il trouva 1,52 p. 100 de carbone de moins qu'il ne faut pour répondre à 13 atomes de carbone dans l'acide. Il faut nécessairement que M. *Piria* ou M. *Lœvig* ait commis une erreur dans les résultats numériques de l'analyse, en tant qu'on suppose identité parfaite de la substance analysée; or, on a toute raison de faire cette supposition, puisque la décomposition spontanée du spiréate potassique qu'ils ont reconnu tous deux être la même, suppose elle-même une composition identique. Il peut arriver à tout le monde de commettre une erreur et de ne pas la découvrir dans *une* analyse unique, mais il est moins facile à expliquer comment on peut arriver dans toute une série d'analyses à un résultat qui s'accorde constamment avec un calcul basé sur une formule inexacte.

Abstraction faite des résultats numériques, le mémoire de M. *Lœvig* renferme les faits suivants : on extrait l'huile volatile de la spiraca ulmaria, en distillant les fleurs avec de l'eau, exhalant plusieurs fois la même eau sur des fleurs nouvelles, et ajoutant à la fin au produit de ces distillations un excès d'éther. On décante la dissolution éthérée qui renferme l'huile volatile, et on la secoue avec une solution de potasse caustique hydratée qui en extrait l'acide spiréique. La solution éthérée retient après cette opération une huile volatile qu'on se procure par l'évaporation; elle possède l'odeur des fleurs de spiraca au plus haut degré et n'est point acide; nous y reviendrons quand nous en serons aux huiles volatiles.

En distillant le spiréate potassique sursaturé préalablement avec de l'acide phosphorique, il passe de l'acide spiréique, et vers la fin de l'opération quand la masse dans la cornue s'épaissit, il sublime une petite quantité d'un autre acide qui se dépose en longues aiguilles dans le col de la cornue.

L'acide spiréique produit deux combinaisons avec le chlore. L'une d'elles, qui est le chlorure salicylique de M. *Piria*, se compose, d'après M. *Lœvig*, de $C^{13} H^{10} O^{4} Cl^{2}$, et possède la propriété de se combiner

avec les bases, ainsi qu'il a été reconnu par M. *Piria*. Mais si on la traite par un excès d'eau de baryte et qu'on précipite ensuite l'excès au moyen d'un courant d'acide carbonique et qu'on filtre, on obtient une liqueur qui ne tarde pas à déposer des cristaux doués d'un éclat argentin. Ces cristaux ont été analysés et ont conduit à la formule $4\ BaO$ $C^{36}H^{20}O^{20}Cl^{4}$. Il les croit composés de :

3 at. de bicarbonate barytique	$= 3\ BaO + 6\ C \qquad 12\ O$
1 at. de bichlorospiréate barytique	$= 1\ BaO + 26\ C + 20\ H + 8\ O + 4\ Cl.$
	$4\ BaO + 32\ C + 20\ H + 20\ O + 4\ Cl.$

Il aurait été facile de s'assurer si cette opinion est confirmée par l'expérience en décomposant le sel par de l'acide chlorhydrique, par exemple, qui aurait chassé l'acide carbonique en produisant une effervescence, mais le mémoire se tait entièrement à cet égard.

La première de ces combinaisons avec le chlore peut se préparer par voie humide, en ajoutant à l'acide de petites quantités d'eau de chlore à la fois. La combinaison chlorée se précipite alors en flocons blancs. En traitant ces derniers par un excès d'eau de chlore, ils se combinent à une nouvelle proportion de chlore et deviennent successivement jaunes, rouges et noirs, et communiquent à la liqueur une couleur rouge. Pour isoler la nouvelle combinaison, on ajoute la quantité d'ammoniaque nécessaire pour saturer exactement l'excès de chlore, puis on secoue le tout avec de l'éther qui s'empare de la combinaison chlorée avec laquelle on peut le décanter. La solution éthérée dépose d'abord par l'évaporation une petite quantité de la première combinaison sous forme cristalline et laisse enfin un liquide rouge, épais et visqueux qui devient fluide à + 25°. Il possède une odeur étouffante et excite des larmoiements. Avec les alcalis il donne des combinaisons rouges. La combinaison barytique est peu soluble, mais produit cependant une solution rouge de vin; le sel est soluble tant dans l'alcool que dans l'éther.

L'analyse de cette nouvelle combinaison chlorée conduisit M. *Lœvig* à la formule $C^{13}H^{8}O^{4}Cl^{4}$, quand même l'expérience fournit dans un cas 3,26 et dans un autre 2,44 p. 100 de carbone de moins, et 1/6 à 1/5 p. 100 d'hydrogène de plus qu'il ne faudrait pour répondre à la formule.

Outre les combinaisons brômées décrites par M. *Piria*, M. *Lœvig* en a trouvé deux autres, dont l'une se produit quand on évite un excès de brôme, elle est jaune, solide, fond entre 60° et 70°, sublime sans décomposition à une température inférieure à 100° sous forme d'une masse cristalline blanc-jaunâtre. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et produit par l'évaporation spontanée des solutions dans ces deux derniers solvants de beaux cristaux qui se composent de $C^{13}H^{9}O^{4}Br^{3}$. Il n'est pas probable qu'ils renferment 9 atomes

d'hydrogène, et les analyses donnèrent une quantité de carbone trop faible de 1/2 à 1 p. 100.

Elle se combine avec 1 atome de baryte (1).

La seconde combinaison qu'on obtient avec un excès de brome est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, et n'entre pas en combinaison avec les bases. Les autres propriétés ne sont pas indiquées dans le mémoire, et la composition n'a pas été déterminée.

L'acide nitrique, moyennement étendu et d'une température convenable, dissout l'acide spiréique sans le décomposer, et abandonne par le refroidissement de l'acide nitrospiréique sous forme d'une masse jaune-blanchâtre cristalline, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide nitrique concentré; elle fond au-dessous de 100° et cristallise en aiguilles par le refroidissement. On peut en distiller une partie sans décomposition. Elle se combine avec les bases et produit des sels détonants. On peut représenter sa composition par $C^{13} H^{10} O^3 + N^2 O^5$. Le sel barytique renferme 1 atome de base; mais le sel plombique renferme 9 (?) atomes d'oxyde plombique.

L'autre acide de la *spiræa ulmaria,* qui sublime quand on distille le spiréate potassique avec de l'acide phosphorique, est un acide incolore, inodore et insipide; il cristallise en longues aiguilles et est peu soluble dans l'eau. Il n'est ni de l'acide benzoïque ni de l'acide hippurique; il renferme une grande quantité d'oxygène et peut être aussi de l'azote.

M. *Ettling* (2) a aussi de son côté analysé l'acide spiréique; il a employé pour cela l'acide natif obtenu au moyen des fleurs et est arrivé au même résultat que M. *Piria.* Il est par conséquent évident que ce sont les analyses de M. *Lœwig* qui sont fausses. Il a aussi obtenu une huile volatile non acide et un corps solide analogue au camphre, et cristallisé en écailles. Quand on expose pendant long-temps l'acide spiréique à un froid de — 18° à — 20°, il cristallise en grands cristaux transparents qui se liquéfient de nouveau à la température ordinaire.

Il trouva l'existence d'un sursel potassique cristallisé qu'on se procure

(1) M. *Lœvig* remarque que, lorsqu'on chauffe ces combinaisons de chlorures et de bromures avec les alcalis jusqu'à ce que fusion s'ensuive, il arrive un moment où elles deviennent subitement incandescentes et se décomposent. Il n'est pas impossible que ces combinaisons possèdent une composition toute différente de celle dont j'ai fait mention dans le Rapport précédent, p. 490, éd. s., et qu'elles soient formées d'acide chloreux ou hypochloreux combiné avec un oxyde inférieur du spiroïle ou bien avec un acide $C^{14} H^{10} O + Cl^2 O^3$, ou $C^{14} H^{10} O^3 + Cl^2 O$. Les combinaisons que nous avons appris à connaître plus tard, dans lesquelles entre de l'acide chloreux uni à une substance organique (Rapp. 1839, p. 696-702, éd. s.), et dont j'aurai occasion de parler dans le courant de ce rapport, viennent à l'appui de ce que je viens d'avancer.

(2) Ann. der Pharm., XXIX, 309.

en dissolvant le sel neutre dans l'alcool bouillant et ajoutant de l'acide libre. Le sursel se dépose par le refroidissement en longues aiguilles jaune-pâle déliées et brillantes. Elles sont d'une couleur jaune plus foncée à + 120°. L'eau décompose ce sel en séparant l'excès d'acide qui ne se dissout pas. Sa formule est $KO + 2\ C^{14}\ H^{10}\ O^{5} + H^{2}\ O$.

On obtient le spiréate ammonique en versant de l'ammoniaque caustique sur l'acide spiréique; il se présente sous forme d'une masse solide jaune, insipide et jouissant d'une faible odeur de rose. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid, mais bien soluble dans l'alcool bouillant, et cristallise de cette dissolution en faisceaux d'aiguilles fines transparentes et jaune-pâle. L'acide spiréique sec absorbe le gaz ammoniac sec et donne naissance à une combinaison qui doit renfermer 3 atomes d'acide et 2 équivalents ou 8,832 p. 100 d'ammoniaque. Quand on dissout l'acide dans trois fois son volume d'alcool et qu'on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, le mélange se prend en magma composé d'aiguilles fines de spiréate ammonique. En élevant la température de manière à le dissoudre complétement, elles reparaissent plus tard sous forme de grands prismes jaunes, éclatants, durs et qui produisent une poudre jaune quand on les broie dans un mortier. Ces cristaux sont un nouveau corps qu'il appelle *salicylimide* qui se compose de $C^{42}\ H^{36}\ O^{6}\ N^{4}$, et qui prend naissance dans la décomposition de 3 atomes d'acide par 2 équivalents d'ammoniaque ; il se forme 2 atomes du nouveau corps et 3 atomes d'eau. Il paraît être ou bien une combinaison d'amidogène $N^{2}\ H^{4} + C^{21}\ H^{14}\ O^{3}$ qui donne avec les alcalis de l'ammoniaque libre et un spiréate alcalin, et avec les acides de l'acide spiréique libre et le sel ammonique de l'acide ajouté, réaction dans laquelle 2 atomes d'amide produiraient 2 atomes de sel ammonique et 3 atomes d'acide spiréique, ou bien aussi, et ce que M. *Ettling* paraît vouloir désigner par la terminaison *imide*, une combinaison formée de

1 atome de $N\,H^{2} + \quad C^{14}\ H^{10}\ O^{2}$
1 atome de $N^{2}\,H^{4} + 2\ C^{14}\ H^{10}\ O^{2}$

c'est-à-dire une combinaison d'amide et d'imide. Cette combinaison est parfaitement insoluble, tant dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Le sel plombique obtenu par double décomposition au moyen de sous-acétate plombique se présente sous forme d'une poudre jaune anhydre qui renferme 2 atomes d'oxyde plombique contre 1 atome d'acide. On obtient la même combinaison en ajoutant de l'acétate plombique à une dissolution de l'acide dans l'alcool et faisant bouillir le précipité dans l'alcool.

Acide murique. — On sait que *Klaproth* découvrit dans le suc gommeux que le mûrier exsude pendant l'été le sel calcique d'un acide organique qu'il envisagea comme un acide propre et auquel il donna le nom

de maulbeerholzsaure (acide mûrique). Cet acide a été complétement perdu de vue ensuite, ayant été déclaré par M. Fürmermann pour être de l'acide succinique. M. *Landerer* (1) a de nouveau attiré l'attention sur cet acide. En Grèce on recueille cette exsudation connue sous le nom de larmes du mûrier. M. *Landerer* trouva que lorsqu'on traite cette exsudation dissoute dans 100 parties d'eau bouillante par du chlorure barytique, il se précipite le sel barytique de l'acide en question que l'on isole en décomposant le sel barytique par de l'acide sulfurique. Cet acide cristallise par l'évaporation en aiguilles ou lamelles soyeuses qui possèdent une saveur acide peu agréable. Il se dissout dans 50 fois son poids d'eau froide, fond facilement, produit un sublimé acide et laisse un faible résidu charbonneux. Le sublimé paraît être un autre acide, car il se dissout dans 10 à 12 parties d'eau.

L'acide mûrique donne des sels déliquescents avec la potasse et la soude; sa dissolution aqueuse donne avec le nitrate argentique un précipité blanc qui devient foncé à l'air; avec le chlorure ferreux un précipité jaune verdâtre, et avec l'acétate plombique un précipité blanc abondant. Avec le chlorure aurique il y a réduction de l'or, accompagnée d'un dégagement de gaz. L'acide sulfurique le carbonise et l'acide nitrique le transforme en acide oxalique. Le sel insoluble que cet acide forme avec la baryte, prouve suffisamment qu'il n'est pas de l'acide succinique.

Acide anémonique. — M. *Lœwig* (2) a observé que lorsqu'on fait bouillir l'anémone (substance volatile renfermée dans l'eau distillée sur les fleurs de l'anémone nemorosa) avec de l'eau de baryte, il se produit d'abord des flocons rouges qui se dissolvent avec une couleur jaune et sont formés du sel barytique d'un nouvel acide, *acide anémonique*. En traitant la dissolution par de l'acétate plombique et décomposant le précipité par de l'hydrogène sulfuré, on obtient le nouvel acide après évaporation de la liqueur au bain-marie. Il ne cristallise pas, mais il se réduit en une masse cassante, brune et transparente qui produit une poudre jaune; mais elle ne tarde pas à attirer l'humidité de l'air et devient brune. A 100° elle se réduit en un liquide huileux qui se décompose par la distillation. Elle est très-soluble dans l'eau et produit une dissolution acide. Elle est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. L'analyse de l'acide sec, ainsi que celle du sel plombique, conduisirent à la composition suivante :

	Acide hydraté.		
	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.. .	43,48	7	44,71
Hydrogène..	5,13	10	5,11
Oxygène.. .	51,39	6	50,18

(1) Buchner's Repert. Z. R., XVII, 101.

(2) Pogg. Ann., XLVI, 47.

L'analyse du sel plombique conduisit à la formule $C^7 H^8 O^5 + H^2 O$ pour l'acide. Il faut cependant observer que l'expérience fournit 1,23 de carbone de moins qu'il ne le faudrait pour être d'accord avec la formule.

Le sel potassique est brun, incristallisable, très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Le sel ammonique possède les mêmes propriétés. La baryte produit un sel basique brun peu soluble, et un sel neutre assez soluble et jaune brunâtre. Les anémoniates argentique, mercurique, mercureux et plombique se présentent sous forme de précipités jaunes volumineux quand on les prépare par voie de double décomposition au moyen de l'anémoniate potassique. Le sel plombique renferme 1 atome d'eau de cristallisation qu'il perd au-dessous de + 112°.

M. *Lœwig* a trouvé (voyez plus loin) que l'anémonine est composée de $C^7 H^6 O^4$, de sorte que la métamorphose consiste dans l'addition des éléments d'un atome d'eau, d'où il se forme $C^7 H^8 O^5$. Cependant on ne peut accorder aucune confiance aux calculs de ses analyses.

BASES VÉGÉTAEES, LEURS COMBINAISONS AVEC L'IODE. — D'après le Rapport 1837, p. 245, éd. s., j'ai mentionné des expériences de M. *Pelletier* tendant à obtenir des combinaisons entre les bases végétales et l'iode. Ces combinaisons ont effectivement été obtenues et décrites, mais aucune opinion théorique n'a été émise sur leur composition. Une combinaison directe d'iode et d'un alcali végétal n'est pas plus vraisemblable qu'une semblable combinaison avec toute autre base salifiable ; d'un autre côté l'expérience démontrait clairement que ces combinaisons ne sont ni des iodates, ni des iodhydrates d'alcali végétal.

M. *Bouchardat* (1) a expliqué ces difficultés d'une manière satisfaisante. Jusqu'à présent il n'a été publié qu'un extrait des résultats, de sorte que je reviendrai sur ce sujet dans un rapport subséquent. Je vais tracer ici les principaux résultats. L'iodure ammonique, comme on le sait, peut se combiner en plusieurs proportions avec l'iode. L'opinion la plus probable sur la nature de ces bases est d'y envisager l'ammoniaque comme l'élément basique. L'iodure ammonique que renferme, pour ainsi dire, l'iodhydrate de ces bases, conserve la propriété de se combiner avec une nouvelle quantité d'iode, et les combinaisons étudiées ne sont pas formées d'iode + un alcali végétal, mais d'iode + l'iodhydrate de cet alcali végétal. La meilleure preuve qu'il en est ainsi, est qu'on les obtient le plus facilement en mélangeant du biiodure potassique avec une dissolution d'un sel d'un alcali végétal : il y a double décomposition et la combinaison iodurée de ce dernier se précipite. Ces combinaisons sont très-caractéristiques pour plusieurs bases et peuvent servir de caractères distinctifs sûrs. Elles sont presque insolubles dans l'eau, et

(1) L'Institut, 1839, n° 303, p. 357.

l'on peut employer avec plus de sûreté le biiodure potassique pour précipiter les alcalis végétaux que l'acide tannique. Ensuite on sépare les bases du précipité, non pas par un alcali, ce qui donnerait naissance à de nouveaux produits, mais en les traitant dans de l'eau par du zinc et du fer qui engendrent des iodures doubles solubles, que l'on peut souvent obtenir en cristaux réguliers, et dont on peut ensuite séparer l'alcali végétal inaltéré au moyen d'un alcali minéral. De cette manière, on obtient toujours l'alcali végétal mélangé avec de l'oxyde zincique ou de l'oxyde ferrique; mais, si au lieu de cela on traite les combinaisons iodurées dans l'eau par de l'hydrogène sulfuré, il se forme de l'acide iodhydrique, et l'alcali inorganique précipite alors la base végétale seule.

M. *Regnault* (1) a fait connaître quelques expériences sur l'iodure strychnique et l'iodure brucique, d'où il résulte que l'iodure strychnique est composé de $2\overset{+}{Str}H^2J + J^2$. L'iodure brucique a la même formule dans le premier iodure, et $\overset{+}{Br}H^2J^2 + 2J^2$ dans le second.

MORPHINE. — M. *Robiquet* (2) a remarqué que lorsque la morphine ne se précipite pas de ses dissolutions par l'acide quercitannique, cela tenait à la présence d'un acide libre dans la liqueur, ou à un acide étranger dans l'acide tannique, et que le précipité paraît aussitôt lorsqu'on ajoute une très-faible quantité d'ammoniaque à l'un des deux.

NARCOTINE. — M. *Regnault* (3) a tâché de contrôler la détermination du poids atomique de la narcotine de M. *Liebig*.

Dans le rapport de 1839, j'ai dit que M. *Liebig* analysant le sel double de narcotine et de chlorure platinique y avait trouvé 14,69 à 15,308 p. 100 de platine. M. *Regnault* trouva 15,81 à 15,97 p. 100, ce qui porterait le poids atomique de la narcotine à 5227, tout au plus à 5303, et non 5645 comme le donne la formule de M. *Liebig*: mais il est aussi plus fort que 5127, qui est le résultat du calcul de la formule de M. *Regnault*. Il reste donc encore à faire des expériences avec assez de précision pour obtenir deux fois de suite sensiblement le même résultat.

QUININE. — M. *André* (4) a étudié la décomposition que le chlore fait éprouver à la quinine. Il est parvenu aux mêmes résultats que MM. *Brandes* et *Leber* ont obtenu (Rapport 1839, p. 408, éd. s.) avant lui; cependant ses données sont beaucoup moins précises que les dernières. M. *André* fit passer un courant de chlore à travers de l'eau sur la surface de laquelle nageait de la quinine, au bout de quelques heures il

(1) Ann. der Pharm., XXIX, 61.
(2) Journ. de Pharm., XXV, 82.
(3) Ann. der Pharm., XXIX, 60.
(4) Ann. de ch. et de ph., LXI, 195.

s'était formé un précipité blanc, qui est volumineux quand il est sec, léger, un peu jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool en lui communiquant une saveur amère, et qui rougit le tournesol. Il se combine aussi aux alcalis. L'eau bouillante le décompose en lui donnant une couleur rouge-brun. Les acides, même assez concentrés, sont sans influence sur ce précipité. En traitant la liqueur dans laquelle ce précipité s'est formé par de l'hydrate sodique, de manière à ne la neutraliser qu'imparfaitement, il se précipite une matière blanche, analogue à la précédente, mais douée d'une plus grande solubilité et moins stable : il paraît qu'elle renferme un peu d'hypochlorite sodique. Cette dernière observation rend une nouvelle recherche nécessaire, pour déterminer si cette matière blanche renferme du chlore ou de l'acide chloreux.

M. *Jonas* (1) a remarqué que, lorsqu'on fond et chauffe le sulfate et chlorhydrate quiniques à une certaine température, ces sels prennent une belle couleur rouge, en dégageant une forte odeur d'essence d'amandes amères. La masse rouge qui renferme la rusiochine de M. *Brandes* se dissout dans l'eau avec une couleur carmin. Cette masse rouge se dissout dans l'acide sulfurique étendu avec coloration jaune-verdâtre, et devient verte par l'ammoniaque. Un excès d'ammoniaque produit un précipité jaunâtre abondant, qui, plus tard, s'agglutine, devient vert, résineux, et se dissout dans les acides avec une couleur verte. Ce dernier corps est la thalléiochine de M. *Brandes*.

En précipitant la solution acide de la rusiochine par du carbonate potassique, on obtient un précipité jaunâtre pulvérulent, un peu amer et soluble dans les acides. La potasse caustique le décompose à l'aide de l'ébullition et en dégage une odeur qui rappelle l'huile d'amandes amères.

A une température encore plus élevée le sulfate quinique passe de la rusiochine à la mélanochine, qui reste dans le résidu après l'avoir lessivé avec de l'eau et avec de l'alcool. Elle est soluble dans les acides et a beaucoup de ressemblance avec la chinoïdine de M. *Serturner*. Ces essais intéressants devraient engager les chimistes à poursuivre et à étudier avec exactitude les métamorphoses de ces bases, qui sont, sans aucun doute, une source très-riche de découvertes.

M. *Langlois* (2) a essayé de montrer que la quinine ne se combine pas avec l'acide carbonique, comme on le croyait auparavant. Lorsqu'on précipite un sel quinique par du carbonate potassique en excès faible, il se produit un précipité de quinine, qui, lavé et séché, se dissout dans les acides avec une faible effervescence ; mais si on le traite par de l'alcool concentré, il laisse un résidu insoluble de carbonate potassique,

(1) Archiv. der Pharm., XVII, 297.
(2) Journ. de Pharm., XXV, 323.

et produit, après l'évaporation, de la quinine entièrement dépourvue d'acide carbonique. Cependant ce précipité peut être une combinaison de carbonate quinique et de carbonate potassique, que l'alcool sépare en bicarbonate et quinine libre.

Solanine. — La solanine qu'on obtient en traitant les germes des pommes de terre par de l'acide sulfurique étendu, en précipitant la dissolution acide par de l'ammoniaque, et lavant, possède la propriété de donner, après l'évaporation de sa dissolution bouillante dans l'alcool, un résidu non cristallin, mais plutôt corné. M. *Reuling* (1) prétend que cette particularité lui vient d'une matière étrangère qui est soluble dans l'ammoniaque caustique, et que la solanine peut en être délivrée en lavant le précipité récent avec de l'ammoniaque tant que cette dernière est colorée en traversant le filtre. La solanine traitée de cette manière, et dissoute jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant, se dépose par un refroidissement lent en cristaux déliés incolores, qui présentent des aiguilles aplaties douées de l'éclat de la nacre de perle.

Théïne. — M. *Blasius* (2) a déterminé la forme cristalline du chlorhydrate théique (Rapport 1839, p. 323) : il appartient au système hémiprismatique et ressemble soit à l'épidote, soit à certaines variétés de sphènes. On trouvera les détails dans le Mémoire.

Belladonine. — M. *Lübekind* (3) a extrait des feuilles et des tiges de l'atropa belladona une nouvelle base végétale qu'il appelle belladonine, et que M. *Brandes* avait aperçue avant lui. Il distilla ensemble, dans un appareil en étain, 36 livres de la plante sèche avec 12 onces d'hydrate potassique. Le produit de la distillation possède une odeur analogue à l'ammoniaque, mais un peu étourdissante. Pour enlever l'ammoniaque on versa goutte à goutte du chloride platinique, tant qu'il se forma un précipité. Ce précipité n'était point jaune, comme le chlorure platinico-ammonique, mais blanc. Après l'avoir lavé et séché, on le mêla avec le double de son poids de carbonate potassique, et on le soumit à la distillation dans une cornue. Outre les produits de destruction de la distillation, tels qu'un résidu charbonneux et des gaz inflammables, on obtint aussi dans le col de la cornue un sublimé incolore en cristaux bien déterminés, qui étaient des prismes rectangulaires terminés par un pointement à quatre faces : ces cristaux sont la belladonine de M. *Lübekind*. Son odeur rappelle celle de l'ammoniaque. Elle est bien soluble dans l'eau et avec réaction alcaline; mais la réaction ne disparaît pas quand le papier sèche, comme il arrive avec l'ammoniaque. Les sels qu'elle forme en se combinant aux acides ont une grande analogie avec

(1) Ann. der Pharm., xxx, 225.
(2) Ibid., xxix, 171.
(3) Archiv. der Pharm., xviii, 75.

les sels ammoniques. L'acide nitrique et l'acide chlorique la détruisent en donnant naissance à de nouveaux composés. Celui qui résulte de la réaction de l'acide nitrique renferme cet acide lui-même, et produit, par la distillation sèche, de l'ammoniaque, de l'oxyde nitrique et un sublimé jaune cristallisé. Le composé cristallin que produit l'acide chlorique est également jaune et sous forme de prismes rhomboïdaux obliques. L'analyse de la belladonine conduisit à la composition suivante :

Carbone. . . .	27,22	28,5	29,7
Hydrogène. . .	22,60	22,4	21,2
Azote.	31,40	32,1	33,2
Oxygène. . . .	18,80	17,0	16,9

Son poids atomique n'a pas encore été déterminé. La grande quantité d'hydrogène que la belladonine renferme s'explique par la circonstance qu'elle renferme trois atomes d'eau, qui sont chassés quand on la sature par des acides.

Il y a une objection à faire contre ce mode de préparation, car on n'est jamais sûr que le sublimé qu'on obtient soit un produit de la distillation sèche ou non. Il aurait mieux valu décomposer le précipité platinique en le mettant en suspension dans de l'eau à travers laquelle on ferait passer un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur aurait renfermé, après l'opération, de l'acide chlorhydrique libre et du chlorhydrate belladonique : on aurait obtenu ce dernier par l'évaporation, et une distillation avec un alcali aurait produit la belladonine à une température à laquelle on aurait évité la carbonisation et la destruction du résidu.

La belladonnine n'est pas un poison, et n'exerce pas sur les êtres vivants les mêmes actions que l'atropine.

Cicutine. — M. *Polex* (1) a remarqué qu'on pouvait extraire des racines fraîches de la cicuta virosa une base végétale volatile, en procédant de la manière suivante. On râpe les racines, on les mêle ensuite avec de l'eau et on les exprime fortement ; on les délaye encore une fois dans de l'eau, légèrement rendue acide par de l'acide sulfurique, et on fait macérer le mélange pendant 12 heures, après lesquelles on les exprime et on répète ce traitement encore une fois. On mêle ensemble les trois liquides, on les fait reposer pour les clarifier, on filtre, on évapore le liquide pour en diminuer le volume, et on le soumet enfin à la distillation avec une quantité de potasse caustique convenable, de manière à ce que la liqueur ait une réaction alcaline. Quand le produit de la distillation ne possède plus de réaction alcaline, on arrête l'opération. Le produit de la distillation est une dissolution aqueuse de cicutine, à la surface de laquelle surnagent des pellicules de cicutine qui se sépare.

(1) Archiv. der Pharm., XVIII, 174.

Il possède à un haut degré l'odeur désagréable de la plante. M. *Wittstein* (1) a obtenu un résultat parfaitement analogue, en soumettant à la distillation le suc exprimé de la plante, et porté préalablement à l'ébullition pour séparer l'albumine. Ni l'un ni l'autre de ces chimistes n'a examiné plus profondément les propriétés de cette base végétale volatile.

Chérophylline. — M. *Polstorf* (2) a soumis à la distillation des graines pilées de chærophyllum bulbosum, avec de l'eau et de l'hydrate potassique. Il a saturé le résidu par de l'acide sulfurique, évaporé et traité le résidu brun par un mélange d'alcool et d'éther. En évaporant cette dernière dissolution, il obtint un sel cristallisé en lames irisantes qui se carbonisaient par la fusion et qui dégageaient une odeur très-forte de la plante même par l'hydrate potassique. Ce nouveau corps paraît donc avoir été le sulfate d'une base organique volatile, que l'on peut appeler chérophylline.

Chélérytrine et chélidonine. — M. *Probst* (3), outre l'acide chélidonique dont nous avons eu l'occasion de parler, a découvert deux bases végétales dans le chelidonium majus, qui se distingue par le lait jaune foncé et âcre qui suinte de ses tiges quand on les casse. Il a déjà été question de ces deux bases dans le Rapport précédent, p. 414, éd. s., comme ayant été observées (*ibid.*, 412) par M. *Polex*. M. *Probst* les a appelées *chélidonine* et *chélérytrine* (la dernière avait été appelée pyrrhopine par M. *Polex*).

On se procure la chélérytrine de la manière suivante. On reprend par l'eau mêlée d'acide sulfurique le résidu des racines et des autres parties de la plante, qui ont été traitées préalablement par une lessive alcaline, pour obtenir l'acide chélidonique, comme nous l'avons vu plus haut. L'acide sulfurique dissout les bases, qu'on précipite par un grand excès d'ammoniaque après avoir filtré. Le carbonate potassique ne peut pas être employé à cet usage, parce que le précipité reste suspendu. On lave le précipité brun avec de l'eau, on l'exprime bien et on le dissout, encore humide, dans l'alcool acidulé par de l'acide sulfurique. On tire au clair la solution alcoolique, on la mêle avec de l'eau et l'on distille l'alcool. On décompose ensuite la dissolution aqueuse des sulfates de ces deux bases par de l'ammoniaque caustique; on lave le précipité sur le filtre, on l'exprime, on le sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique, après quoi on le réduit en poudre et on l'arrose avec de l'éther. L'éther extrait la chélérytrine et un peu de chélidonine, en laissant dans le résidu cette dernière à l'état impur. Après l'évaporation de l'éther, il reste une masse verdâtre qui ressemble à la térébenthine; on

(1) Buchner's Repert., XVIII, 19.
(2) Archiv. der Pharm., XVIII, 196.
(3) Ann. der Pharm., XXIX, 120.

la traite par de l'eau très-faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique, pour ne saturer exactement que la chélérytrine. Il reste une matière résineuse insoluble dans le résidu. On évapore à siccité cette dissolution rouge-vif, et on la reprend encore une fois par l'éther, pour en séparer cette matière résineuse et obtenir le sel pur qui ne s'y dissout pas. Ensuite on dissout le sel dans la plus petite quantité d'eau possible, qui se charge de chlorhydrate chélidonique incolore. On évapore à siccité; on reprend par très-peu d'eau, et on répète cette opération tant qu'il se dissout sans laisser de résidu de chlorhydrate chélidonique. Quand ce dernier est entièrement séparé, on précipite la chélérytrine par de l'ammoniaque caustique, on lave, on sèche et on redissout dans l'éther, qui dépose la base en question par l'évaporation spontanée. On a une preuve qu'elle est pure, en ce que la dissolution dans l'acide chlorhydrique reste claire et incolore après avoir précipité par l'ammoniaque.

L'ammoniaque précipite la chélérytrine de ses sels sous forme de flocons caillebottés gris-blanchâtre. Quand elle est sèche, elle se laisse facilement réduire en une poudre qui excite des éternuements. A + 65°, elle fond comme une résine. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool anhydre ; sa dissolution est jaunâtre et possède une saveur âcre et brûlante. Elle se dépose en cristaux groupés en choux-fleurs, quand on abandonne sa dissolution à l'évaporation spontanée. L'éther la fournit dans un état ressemblant à la térébenthine, dans lequel elle se conserve tendre fort long temps ; cependant elle finit par sécher en une masse éclatante et fragile. La chélérytrine se combine avec les acides et produit des sels rouge-orange foncé, qui sont généralement solubles dans l'eau et y conservent leur couleur. C'est de là que lui vient son nom de ἐρυθρος, rouge. Leurs dissolutions ont un goût âcre et brûlant et sont des poisons narcotiques.

On se procure le *sulfate* de cette base en la dissolvant dans l'acide sulfurique étendu, et évaporant à une douce chaleur. On peut éloigner l'excès d'acide par l'éther. Ce sel se dissout dans l'alcool, qui le dépose à l'état cristallin par l'évaporation spontanée, quoique difficilement. Il est inaltérable à l'air ; il fond comme la cire, sans éprouver d'altération; il est très-soluble dans l'eau et ne se dissout que difficilement dans l'alcool anhydre.

Le *phosphate* présente les mêmes propriétés, mais cristallise plus facilement. Le *chlorhydrate* se comporte comme ce dernier : on peut le précipiter de sa dissolution aqueuse en y ajoutant de l'acide chlorhydrique libre. L'*acétate* ne se décompose pas quand on l'évapore à siccité : il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool. Le chélidonate se comporte de même. La chélérytrine produit avec l'*acide tannique* un précipité soluble dans l'alcool.

On se procure la chélidonine en traitant par l'acide sulfurique étendu le

précipité des deux bases privé préalablement de chélérytrine au moyen de l'éther. On traite ensuite la dissolution du sulfate par le double de son volume d'acide chlorhydrique, qui précipite le chlorhydrate chélidonique insoluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Après avoir lavé le précipité, on le redissout de nouveau dans l'acide sulfurique étendu, et on retraite par l'acide chlorhydrique; on filtre et on traite le précipité par de l'ammoniaque caustique, avec laquelle on le fait digérer, pour en extraire les principes colorants étrangers. Cela fait, on le redissout dans l'acide sulfurique étendu et on précipite par l'ammoniaque caustique. Enfin, on dissout le précipité dans de l'alcool concentré, qui abandonne la chélidonine en cristaux bien caractérisés par l'évaporation spontanée. Elle est cependant peu soluble dans l'alcool, de sorte qu'il vaut mieux, ou bien ajouter de l'acide acétique à l'alcool, ou bien la dissoudre dans l'acide acétique et faire évaporer. On obtient alors la chélidonine en beaux cristaux bien distincts, qui ne renferment pas d'acide acétique. L'eau-mère renferme de l'acétate chélidonique, dont on peut précipiter la chélidonine par de l'ammoniaque caustique.

La chélidonine cristallise en grandes lames incolores douées de l'éclat vitreux. Les alcalis la précipitent de ses sels en flocons caillebottés volumineux, qui se réunissent peu à peu et forment une poudre cristalline. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther. Quand on la chauffe, elle fond comme la cire : elle produit avec les acides des sels incolores, amers, non vénéneux et qui rougissent le tournesol. Elle ne retient les acides faibles qu'avec une faible affinité. Quand on traite ses sels par le charbon animal, il se précipite de la chélidonine sur le charbon, et l'acide est mis en liberté.

Le *sulfate* cristallise très-difficilement dans l'alcool; en général, il se réduit en une masse qui ressemble à la gomme. Il fond entre 50° et 60° et devient gluant. Il est bien soluble dans l'eau et l'alcool. Le *phosphate* se comporte comme le précédent, mais cristallise plus facilement. Le *nitrate* est peu soluble et s'obtient aisément en grands cristaux. L'*acide nitrique* le précipite de ses dissolutions salines plus solubles. Le *chlorhydrate* se dépose sous forme de croûtes composées d'aiguilles fines : il se dissout difficilement et exige pour cela 32,5 parties d'eau à + 18°. L'*acétate* se décompose par l'évaporation à l'aide de la chaleur, et sèche par l'évaporation spontanée sous forme d'une masse qui ressemble à la gomme. Le sel neutre ne peut s'obtenir que par la double décomposition du sulfate par l'acétate barytique.

Ces bases n'ont pas encore été analysées. Le chélidonium majus en renferme du reste très-peu.

GLAUCINE. — M. *Probst* (1) a enrichi la chimie organique de nou-

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 241.

velles bases renfermées dans une plante appartenant à la même famille que les deux précédentes, savoir : les papavéracées; cette plante est le glaucium luteum ou le chélidonium glaucium de Linné. Il a désigné ces deux bases par les noms de glaucine et de glaucopicrine.

La *glaucine* s'extrait de la plante âgée d'un an dont on a séparé les racines et les fleurs. Pour la préparer, on pile la jeune plante, on la mêle avec de l'acide acétique, on l'exprime et on la porte à l'ébullition pour coaguler l'albumine. Après cela, on précipite la dissolution par de l'acétate plombique qui sépare le fumerate plombique que l'on recueille sur un filtre. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur pour se débarrasser de l'excès de plomb, on filtre, on sature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on précipite par une infusion de noix de galles. On sépare le précipité, on l'exprime, on le mêle encore humide avec de l'hydrate calcique et de l'alcool, qui laisse dans le résidu du tannate calcique basique, et se charge de la glaucine avec un peu de chaux libre que l'on peut précipiter par un courant d'acide carbonique. On évapore l'alcool jusqu'à siccité, on ajoute un peu d'eau au résidu coloré qui cède à l'eau une matière brune et un peu de glaucine; le résidu est alors presque incolore. La glaucine renfermée dans la solution brune ne peut pas être décolorée par du charbon animal avec lequel elle entre en combinaison ; mais, à cet effet, il faut précipiter le principe colorant avec du sous-acétate plombique jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore, filtrer, précipiter l'excès de plomb avec l'hydrogène sulfuré, chauffer le mélange avant de filtrer, et évaporer à l'aide de la chaleur jusqu'à concentration convenable pour alors précipiter la glaucine par l'ammoniaque.

La glaucine est un peu soluble dans l'eau, et se dépose de cette dernière par l'évaporation spontanée sous forme d'une croûte blanche composée d'écailles cristallines douées d'un éclat nacré. Elle possède une saveur âcre et brûlante. Elle fond au-dessous de 100° en une huile et se décompose à une température plus élevée. Elle fait repasser au bleu le tournesol rougi. L'eau bouillante la dissout en beaucoup plus grande proportion que l'eau froide ; elle est au contraire presque insoluble dans de l'eau qui renferme une quantité quelconque de sel en dissolution. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément. La solution éthérée la fournit par l'évaporation sous forme d'une huile ou d'une masse visqueuse analogue à la térébenthine, qui devient bientôt blanche, prend une consistance résineuse, se laisse tirer en fils soyeux et finit par se durcir. Quand on précipite la glaucine de ses dissolutions salines au moyen de l'ammoniaque, elle se sépare sous la forme de flocons caillebottés, qui ne tardent pas à s'agglutiner et à présenter une masse qu'on peut tirer en fils, qui plus tard deviennent bruns, durs, et qui ne ressemblent pas mal à la résine de jalap. En général, elle s'altère facilement et produit

un corps brun qui se dissout dans les acides avec couleur brune et que les alcalis précipitent de nouveau. La glaucine sèche s'altère et brunit sous l'influence directe du soleil. Elle se combine avec les acides, mais ces combinaisons ont une grande tendance à se métamorphoser aux dépens de l'oxygène de l'air. Quand on dissout la glaucine dans un excès d'acide sulfurique et qu'on chauffe jusqu'à ce que l'acide fume, il ne se dégage aucun produit gazeux, mais la liqueur se colore en rouge bleuâtre à la surface; si à cette époque on la secoue de manière à lui donner plusieurs points de contact avec l'air, la glaucine se détruit complétement. En ajoutant de l'eau, cette dernière prend une couleur rose fleur de pêcher, et l'ammoniaque précipite un corps bleu qui se dissout dans l'alcool en lui communiquant sa couleur, mais qui est insoluble dans l'eau et l'éther. Les dissolutions de ce corps dans les acides sont rouges. Il n'a pas été examiné du reste. L'acide chlorhydrique concentré produit la même décomposition sur la glaucine, mais l'action est plus lente. L'acide nitrique la détruit aisément et rapidement.

La glaucine produit cependant des sels cristallisables quand on la dissout dans des acides étendus. L'acide *sulfurique* fournit une dissolution rouge-sale qui laisse une grande quantité de cristaux par l'évaporation spontanée. On enlève l'eau-mère avec de l'éther pour séparer l'excès d'acide; le sel est insoluble dans l'éther. Avec une très-petite quantité d'alcool anhydre et froid, on peut réussir à enlever le sel rouge et à laisser dans le résidu le sel blanc. En redissolvant ce sel à chaud dans de l'alcool anhydre ou dans l'eau, on l'obtient par l'évaporation spontanée en aiguilles incolores. L'acide *phosphorique* possède une action décomposante beaucoup plus faible et donne plus aisément des sels purs et sous forme cristalline. La dissolution chaude dans l'acide *chlorhydrique* étendu, se prend par le refroidissement en un magma rouge composé d'aiguilles blanches en suspension dans une liqueur rouge; en les exprimant on obtient le sel incolore. En le redissolvant dans l'eau pure, il cristallise abondamment par l'évaporation spontanée; une partie cependant produit une efflorescence, et il ne tarde pas à devenir peu à peu rouge, puis bleu-foncé.

Glaucopicrine. — Lorsqu'on soumet la racine du glaucium luteum au même traitement que nous venons de décrire relativement aux tiges et aux feuilles de cette plante, on obtient, après l'évaporation de la dissolution alcoolique du précipité produit par l'acide carbonique, un résidu coloré dont on extrait la glaucopicrine au moyen de l'éther. L'éther lui même laisse, après l'évaporation, un résidu coloré dont on sépare la matière colorante en l'arrosant avec une très-petite quantité d'éther qui laisse la masse incolore. On évapore la solution éthérée, on reprend le résidu par de l'eau mêlée avec de l'acide acétique et on le décompose par l'hydrogène sulfuré après avoir précipité le principe

colorant par le sous-acétate plombique et avoir filtré. Le sulfure plombique entraîne une petite quantité de la base qu'on peut extraire par de l'acide acétique à l'aide de la chaleur. On ajoute cette dissolution à celle qu'on a séparée du sulfure plombique; on la sature avec du sulfate sodique et on précipite la base de cette dissolution saline par l'ammoniaque. On reprend ce précipité par l'alcool anhydre ou l'éther pour en extraire la base, mais on ne l'obtient jamais à un aussi grand degré de pureté que la partie que l'éther a laissée incolore.

La glaucopicrine se présente sous forme d'une masse blanche douée d'une saveur amère, nauséabonde; on peut l'obtenir à l'état cristallisé, et en particulier de sa dissolution éthérée qui la fournit en grains cristallins. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, moins facilement dans l'éther, et constamment plus à chaud qu'à froid. Par l'évaporation spontanée de la dissolution aqueuse, elle se dépose en pellicules qui ressemblent à la gomme, qui gagnent peu à peu le fond du vase et prennent une texture cristalline. Le charbon animal la précipite de ses dissolutions. Elle se combine avec les acides et produit des sels cristallisés doués d'une grande amertume et d'une saveur nauséabonde. Elle se dissout dans l'acide sulfurique et ne décompose pas l'acide, même quand on chauffe la dissolution jusqu'à ce que l'acide commence à fumer; mais la liqueur prend une couleur vert d'herbe et dépose des pellicules vertes, visqueuses, élastiques, analogues au caoutchouc, et insolubles dans les acides et dans l'ammoniaque. Cette même décomposition s'effectue aussi au bain-marie, mais plus lentement.

Les *phosphate* et *sulfate* glaucopicriques sont des sels cristallisables qu'on obtient en saturant l'acide directement. Le *chlorhydrate* cristallise en tables ou en prismes doués d'un éclat vitreux et inaltérables à l'air. S'ils sont colorés, on peut leur enlever le principe colorant par l'éther.

La chélérytrine se rencontre également dans la même racine; M. *Probst* a indiqué une méthode pour l'en retirer. Quand on la traite par les acides, elle fournit un produit de décomposition, qu'il appelle *glaucotine*, que les alcalis précipitent avec une couleur bleue et qui donne des combinaisons vert-épinard avec les acides.

SUBSTANCES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES. SUCRE DE CANNE; SES COMBINAISONS AVEC LES BASES. — Dans le Rapport précédent, p. 425, et s., j'ai eu l'occasion de parler d'une recherche de M. *Péligot* sur le saccharate barytique qui se compose selon lui de $BaO\,C^6H^{10} + H^2O$ $C^6H^{10}O^5$ et qui ne perd pas l'atome d'eau qu'il renferme à 200°. M. *Liebig* (1) a déclaré que cette analyse est inexacte, et accuse M. *Péligot* d'avoir négligé de tenir compte de cette partie d'acide carbonique que la baryte retient après la combustion de la combinaison. Pour

(1) Ann. der Pharm., XXX, 82.

prouver son assertion, il a fait analyser sous ses yeux par M. *Stein* du saccharate barytique préparé par M. *Péligot* lui-même. M. *Stein* a fait usage de chrômate plombique dans la combustion. Voici un tableau comparatif du résultat de l'analyse de M. *Stein* et de celui de M. *Péligot* auquel on a ajouté l'atome d'acide carbonique que la baryte devait avoir retenu.

	M. Stein.		M. Peligot.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	31,080	31,56	30,655	12	30,585
Hydrogène. . .	4,446	4,42	4,400	20	4,128
Oxygène. . . .	33,440	33,18	33,925	10	33,617
Baryte.	31,034	31,03	31,000	1	31,670

$= Ba + 2\ C^6\ H^{10}\ O^5$. Il est singulier qu'un chimiste aussi expériment[é] que M. *Péligot* ait pu commettre une pareille faute.

M. *Mulder* (1) a découvert une autre erreur dans les résultats analytiques de M. *Péligot*. J'ai mentionné dans le Rapport précédent, p. 42 (en note), que M. *Péligot*, en réponse aux objections que je lui ai adressées relativement à ses idées théoriques sur la composition du sucre déclara que ses analyses du saccharate plombique, qu'il avait publiée[s] précédemment, ainsi que les miennes qui s'accordaient avec elles étaient inexactes quant à la température à laquelle la combinaiso[n] plombique perd son eau; que cette perte ne s'opère point à 130°, ma[is] déjà à 100°. M. *Mulder* répéta ces expériences et montra que cet[te] combinaison n'abandonne point d'eau avant d'avoir atteint une température de 141°, et qu'à 150° toute l'eau est chassée.

SUCRE ET BORAX. — M. *Stürenberg* (2) a découvert une combinaiso[n] chimique entre le sucre et le borax. Il dissout ensemble dans l'eau d[u] borax et du sucre, et évapore la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse. Après quelques jours le borax a cristallisé. Le sirop formant l'ea[u] mère ne donne plus de cristaux; mais l'alcool, étendu suffisamment po[ur] ne pas précipiter le sucre, en précipite une masse visqueuse et disso[ut] très-peu de sucre. Cette masse renferme $Na\ O\ Bo^2\ O^3 + 6\ C^6\ H^{10}\ O$[...] En prenant des poids correspondants de borax et de sucre, les disso[l]vant dans l'eau et évaporant à siccité, on obtient un résidu qui a perd[u] en poids l'équivalent de 5 atomes d'eau qui sont la moitié de la quanti[té] totale d'eau de cristallisation que renferme le borax.

SUCRE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. *Stein* (3) a observé que lor[s]qu'on dissout du sucre dans de l'acide chlorhydrique très-étendu [et] qu'on expose la dissolution au bain-marie, il se forme une matière bru[ne] floconneuse qui augmente peu à peu, mais si lentement, qu'elle est p[...]

(1) Bull. des sc. phys. et nat. en Néerlande, I, 299.
(2) Archiv. der Pharm., XVIII, 279.
(3) Ann. der Pharm., XXX, 83.

considérable même après plusieurs heures. En filtrant et portant la liqueur à l'ébullition, il se dépose abondamment d'une masse noire qui devient noir-bleuâtre par la dessiccation et qui renferme des paillettes brillantes. Elle est un peu soluble dans l'eau et dans la potasse caustique, mais l'ammoniaque la dissout avec le plus de facilité, quoiqu'elle laisse aussi un résidu. M. *Stein* l'analysa et la trouva composée de :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	64,461	64,711	24	64,44
Hydrogène. .	4,590	4,722	16	4,46
Oxygène. . .	31,260	30,592	9	31,20

M. *Mulder* m'a communiqué quelques résultats d'un travail étendu qui l'occupe maintenant sur les corps noirs électro-négatifs qui se produisent de tant de manières différentes, tant par les réactifs que par la putréfaction. Ce travail pourra être d'une grande importance. Il espère en rendre un compte détaillé quand il sera terminé, et je me bornerai aujourd'hui à parler du corps noir qui concerne le sucre. L'analyse de M. *Mulder* s'accorde parfaitement avec celle de M. *Stein*, mais il en déduit la formule $C^{40} H^{30} O^{15}$. La masse noire soluble dans les alcalis et que les acides précipitent de cette dissolution, se compose, après avoir été séchée à 140°, de $C^{40} H^{24} O^{12}$ et a, par conséquent, perdu 3 atomes d'eau. La partie que les alcalis ne dissolvent pas conserve la même composition qu'elle avait avant le traitement par ces derniers. L'acide sulfurique produit exactement le même corps, de sorte que l'analyse de M. *Malaguti* (Rapp. 1836, p. 209, éd. s.) ne se trouve pas confirmée par les expériences de M. *Mulder*.

M. *Mulder* a découvert des combinaisons intéressantes formées par ces corps avec les acides nitriques et chloreux.

Sucre et présure.— M. *Frémy* (1) a remarqué que lorsqu'on expose une dissolution de sucre à l'action de la présure à + 40°, le sucre se transforme peu à peu en sucre de manne, dextrine, et enfin acide lactique, sans subir la moindre putréfaction. Il m'a envoyé une quantité considérable de lactate calcique d'un blanc éclatant préparé de cette manière. A cette occasion je fis digérer ensemble, pendant l'été dernier, une solution de sucre avec de la vessie de bœuf, à la température ordinaire, et je répétai la même expérience dans un appareil muni d'un tube propre à conduire les gaz sous le mercure. Presque tout le sucre avait disparu dans le vase ouvert; la liqueur n'était pas acide au goût, et ne laissa après l'évaporation à siccité qu'un faible résidu dont on put séparer une quantité notable de sucre de manne par l'alcool bouillant. Celui du vase clos produisit beaucoup d'acide carbonique que la potasse caustique absorba entièrement. La liqueur possédait encore une saveur douce,

(1) Ann. der Pharm., xxxi, 188.

mais le sucre avait perdu la propriété de cristalliser et avait passé à l'état de sirop. Cette liqueur devint enfin bonne après avoir séjourné quelque temps dans une température de 40° à 50°.

SUCRE DE RAISIN. — Les remarques que je fis dans le Rapport 1836, p. 206, éd. s., relativement aux opinions de M. *Bruner* sur la composition du sucre de raisin, engagèrent ce chimiste (1) à répéter ses expériences sur la composition de la combinaison de ce sucre avec le sel marin. Il trouva qu'en la faisant cristalliser plusieurs fois de suite et à la température ordinaire on l'obtient enfin à un tel degré de pureté que séchée à 110 elle renferme 13,925 p. 100 de sel marin, correspondant à la formule $Na\,Cl^2 + 4\,C^6\,H^{12}\,O^6$. Cette formule est en opposition avec les expériences de MM. *Péligot* et *Erdmann*, d'après lesquelles cette combinaison renferme à 100° 2 atomes d'eau et ne donne que 13,5 p. 100 de sel marin. Ces expériences peuvent cependant être exactes et ne différer que par la température à laquelle la combinaison a été séchée; car M. *Erdmann* trouva qu'elle perdait de l'eau à 144°, et qu'elle commençait à jaunir à une température plus élevée.

SUCRE DE RAISIN ET OXYDE PUCE DE PLOMB. — M. *Stürenberg* (2) a montré que le sucre de raisin est complétement détruit par l'action de l'oxyde puce de plomb. On fait bouillir l'oxyde puce dans de l'eau et on ajoute le sucre de raisin par petites portions, ce qui détermine un dégagement d'acide carbonique accompagné d'effervescence. En continuant à ajouter du sucre de raisin jusqu'à ce que l'oxyde puce soit devenu blanc, on a d'un côté du carbonate plombique et dans la liqueur de l'acide formate plombique. Cette réaction ne donne naissance à d'autres produits qu'à de l'eau. Les formules suivantes mettent la réaction en évidence.

2 atomes d'acide formique	$= 4\,C + 4\,H + 6\,O$
2 atomes d'acide carbonique	$= 2\,C + 4\,O$
4 atomes d'eau	$= 8\,H + 4\,O$
	$6\,C + 12\,H + 14\,O$
Retranchant 8 atomes d'oxygène de $Pb\,O^2$	$8\,O$
Il reste 1 atome de sucre de raisin	$= 6\,C + 12\,H + 6\,O$

Cette opération peut être mise à profit pour se procurer de l'acide formique d'une manière facile. Le sucre de canne se décompose de la même manière mais plus lentement. L'hypéroxyde de manganèse et l'eau n'exercent aucune réaction sur le sucre.

ANCYLOIDE. — MM. *Schleiden* et *Vogel* (3) ont attiré l'attention sur

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 195.
(2) Ibid., XXIX, 294.
(3) Pogg. Ann., XLVI, 327.

une substance particulière qui se rapproche de l'amidon et qu'ils appellent *ancyloïde*. Cette substance se rencontre dans les grains de schotia latifolia et speciosa, hymenæa courbaril, alcunna urens et tamarindus indica. Ces végétaux ont de grandes graines qui ne renferment pas d'albumine, et qui se composent presque entièrement de la masse des cotylédons, qui eux-mêmes, à l'exception de l'épiderme et de quelques vaisseaux, sont formés d'un tissu celluleux rempli d'air et d'une visquosité particulière qui donne une réaction jaune par l'iode. Le tissu lui-même se compose d'ancyloïde que l'iode colore en bleu.

En le faisant bouillir long-temps dans de l'eau, on finit par obtenir une liqueur épaisse, analogue à la colle d'amidon ; mais quelque soit son degré de concentration, elle ne se fige pas comme cette dernière ; il en reste constamment une grande partie non dissoute. Le tissu se compose avant l'ébullition de trois couches que l'on distingue aisément sous le microscope ; après l'ébullition l'on trouve que la couche du milieu a disparu et que les deux extrêmes restent seules. Ces dernières conservent la propriété de devenir bleues par l'iode. La partie dissoute devient jaune-vif par l'iode qui la précipite de sa dissolution. Si au contraire on la mélange avec de la teinture d'iode, il se précipite une masse gélatineuse d'un beau bleu qui se dissout complétement et avec une couleur jaune d'or dans l'eau pure. Si l'on traite la dissolution d'abord par l'alcool, on obtient une gelée incolore qui ensuite ne donne plus de couleur par l'iode. On ne parle pas de la réaction que l'iode pourrait produire dans la liqueur précipitée par l'alcool. Il est très-possible que la gelée soit une substance particulière, différente de celle que l'iode colore en bleu ou en jaune. L'alcali caustique étendu dissout ce tissu celluleux ; dans cette dissolution un mélange d'un acide et d'iode produit une gelée bleue soluble dans l'eau avec une couleur jaune d'or qui ne repasse plus au bleu par les acides. L'ancyloïde se comporte de la même manière avec l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré dissout l'ancyloïde rapidement et produit un précipité brun par l'iode.

Ces réactions prouvent que l'ancyloïde mérite de faire le sujet de recherches plus approfondies, car on ne peut pas admettre comme démontré que ce tissu ne se compose que d'une seule substance ; il peut renfermer plusieurs éléments, parmi lesquels peut se trouver l'amidon.

Mucilage de betteraves. — M. *Braconnot* (1) a décrit une matière qui se forme dans la fabrication du sucre de betteraves, quand ces dernières ont souffert de la gelée et subi une certaine altération pendant l'hiver. Elle se dépose soit au fond du filtre *Dumont*, soit dans les conduits sous les robinets. Elle est gélatineuse et produit par la dessicca-

(1) Journ. de ch. et de méd., v, 166.

tion une masse dure presque incolore et difficile à réduire en poudre. En la mettant ensuite de nouveau en contact avec l'eau, elle gonfle et forme une gelée transparente et peu gluante. Elle ne renferme pas d'azote, elle est parfaitement neutre, se dissout dans l'acide chlorhydrique et en est précipitée par les alcalis en flocons blancs. Quand elle a été portée à l'ébullition dans l'ammoniaque, elle se dissout dans l'eau et conserve cette solubilité, même après en avoir chassé l'ammoniaque. M. *Braconnot* la compare à la cérasine de laquelle elle diffère cependant en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique par l'acide nitrique.

PECTINE. — M. *Poumarède* (1) prétend que la pectine qui se trouve dans des racines et des fruits charnus est la substance qui compose le tissu cellulaire de ces fruits et de ces racines.

SUBSTANCE MUCILAGINEUSE DES FUCUS. — M. *Sam. Brown* (2) a fait quelques expériences sur la substance mucilagineuse renfermée dans les fucus. Il trouva que la substance qui se précipite de leur dissolution dans l'eau entraîne ce mucilage sous forme de combinaison chimique dans le précipité; par exemple, si l'on mêle la dissolution avec du cyanure ferroso-potassique et qu'on y verse goutte à goutte du sulfate zincique, ou bien si on la mêle avec du sulfure alcalin et qu'on ajoute un peu de nitrate argentique, le mucilage entre en combinaison avec le cyanure zincique ou bien avec le sulfure argentique. Il avait déjà remarqué que le mucilage de la mauve possédait cette propriété. En abandonnant à l'évaporation spontanée un mélange de ce mucilage avec du borax, la masse sèche s'attache si fortement au verre et se retire tellement qu'elle fend le verre.

Il prétend, en outre, que l'ébullition prolongée dans l'acide sulfurique la transforme en arabine; mais il n'a pas prouvé que le produit de la transformation donne de l'acide mucique par l'acide nitrique. Il propose de faire bouillir des fucus avec de l'acide sulfurique étendu, pour obtenir de cette manière de la gomme propre a être employée dans les arts.

HUILES GRASSES; CIRE. — M. *Bley* (3) a comparé la matière cireuse qui se produit dans la préparation de l'acide subérique au moyen de liége et d'acide nitrique, avec la cire d'abeilles. Il conclut de ses expériences que ces deux espèces de cires sont presque identiques malgré les différences qu'elles présentent et que nous allons énumérer. La cire de liége se dissout dans l'ammoniaque, la cire d'abeilles s'y désagrège seulement, la première se dissout dans la créosote, la seconde s'y gonfle et produit une gelée ferme; la cire de liége n'éprouve aucun changement par le sulfure carbonique, tandis que la cire d'abeilles s'y dissout

(1) Comptes-rendus, 1839, 2e série, 660.
(2) Edinb. Phil. Journ., XXVI, 409.
(3) Archiv. der Pharm., XVII, 179.

avec coloration rouge, ce qui prouve, selon toute apparence, qu'elles renferment des substances d'une nature différente. Il prétend que la différence ne consiste uniquement qu'en ce qu'elles renferment des quantités relatives différentes de cérine et de myricine ; la cire d'abeilles renferme ces deux substances dans le rapport de 90 : 10, tandis que la cire de liége les renferme dans la proportion de 75 : 25. L'erreur qu'il commet, est de supposer que les deux substances dans lesquelles on peut partager la cire de liége par l'alcool, sont la cérine et la myricine.

Huiles essentielles ; essence de térébenthine — MM. *Soubeiran* (1) et *Capitaine* ont examiné les deux espèces de chlorhydrate d'essence de térébenthine dont l'un est solide et l'autre liquide. Ils sont arrivés aux résultats suivants.

L'essence de térébenthine dévie le plan de polarisation à gauche. La combinaison solide avec l'acide chlorhydrique (camphre artificiel) possède la même propriété ; mais, si on décompose cette dernière combinaison de la manière connue, au moyen de la chaux, pour obtenir l'huile modifiée dadyle, et à laquelle MM. Soubeiran et Capitaine donnent le nom de térébène comme si elle avait été inconnue auparavant, elle perd la propriété de dévier le plan de polarisation. La combinaison solide qui en résulte avec l'acide chlorhydrique, et qui est parfaitement analogue au camphre artificiel, est aussi dépourvue de cette propriété. Ils ont observé que, lorsqu'on la sature par du gaz acide chlorhydrique, on obtient une combinaison cristalline et une combinaison liquide qui devient brune, tout comme avec l'essence de térébenthine fraîche. Malgré cette différence optique, cette huile possède, ainsi que sa combinaison chlorhydrique, le même poids spécifique, le même point d'ébullition, la même composition et la même densité à l'état de gaz que l'essence de térébenthine et sa combinaison chlorhydrique solide. Ils ont reconnu que la combinaison liquide, qui n'avait pas encore été analysée, possédait la même composition que la combinaison solide. Elle dévie le plan de polarisation à gauche, mais d'une manière moins prononcée que l'huile fraîche.

L'huile qu'on en obtient au moyen de la chaux, le peucyle, qu'ils appellent térébilène, n'exerce aucune action sur le plan de polarisation; mais elle possède, du reste, même composition et mêmes propriétés physiques que l'essence de térébenthine.

M. *Deville* (2) prétend que le composé liquide prend peu à peu des formes cristallines et qu'il passe à l'état du composé solide, et qu'on

(1) L'Institut, 1839, n° 308, p. 466. Plus en détail dans le Journ. de Pharm., xxvi, 1 et 65.

(2) L'Institut, 1839, n° 330, p. 417.

peut de cette manière transformer l'un dans l'autre. J'ai eu le composé liquide pendant dix ans dans un flacon à moitié rempli, et pendant un été dans un vase ouvert, sans qu'il s'y soit formé trace de cristallisation. M. *Deville* distilla de l'essence de térébenthine avec de l'acide sulfurique et du suroxyde manganique : une grande partie de l'huile se transforma en produits non volatils, tandis qu'une autre partie passa à la distillation et produisit une combinaison liquide avec l'acide chlorhydrique; de là il tira la conséquence qu'il avait réussi à transformer à son gré l'essence de térébenthine dans cette modification.

M. *Deville* s'est trop hâté de conclure en ce sens que l'essence de térébenthine se compose probablement de deux huiles isomères mélangées ensemble.

Si l'une se décompose plus facilement que l'autre, celle qui résiste le plus à la décomposition passe seule à la distillation.

M. *Deville* (1) a remarqué, en outre, qu'en faisant passer un courant de chlore dans de l'essence de térébenthine ou dans du camphre artificiel, ils perdent sur $C^{20} H^{32}$, 8 atomes d'hydrogène qui sont transformés en acide chlorhydrique et qui sont remplacés par du chlore, de sorte qu'on obtient d'après la théorie des substitutions

$$C^{20} \left\{ \begin{matrix} H^{24} \\ Cl^{8} \end{matrix} \right.$$

un corps oléagineux dont l'odeur diffère de celle de la térébenthine et dont le poids spécifique est 1,36. Ce corps dévie de 1/8 le plan de polarisation plus à droite que l'essence de térébenthine le dévie à gauche, d'où M. *Deville* conclut avec raison que, malgré la théorie des substitutions, le chlore produit évidemment un changement dans la position des molécules en entrant dans la combinaison. On aurait pu représenter cette combinaison par $C^5 H^6 Cl^2$; mais M. *Dumas* a montré qu'une nouvelle quantité de chlore la transforme en un corps cristallisable, de sorte que le corps liquide peut être un mélange de plusieurs combinaisons sous-chlorées.

Essence de bergamote. — M. *Ohme* (2) a examiné, sous la direction de M. *Wohler*, l'huile de bergamote ou l'huile volatile renfermée dans l'écorce de citrus bergamia. L'huile était acidifiée par un peu d'acide acétique, de sorte qu'on la traita par de l'eau de baryte et on la soumit à une nouvelle distillation. Privée d'eau au moyen de chlorure calcique, elle a un poids spécifique de 0,856 et entre en ébullition à 183°. Elle se compose :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	81,36	30 ou 15	81,584
Hydrogène.	11,40	52 — 26	11,498
Oxygène.	7,24	2 — 1	7,098

(1) L'Institut, 1839, n° 313, p. 453.

(2) Ann. der Pharm., XXXI, 316.

On peut donc l'envisager comme composée de 3 atomes d'essence de citron, plus les éléments de 2 atomes d'eau, car

3 atomes d'essence de citron	$C^{10} H^{16} = 30 C + 48 H$
et 2 atomes d'eau	$H^2 O = 4 H + 2 O$
donnent de l'essence de bergamote	$= 30 C + 52 H + 2 O$

Il en résulte par conséquent 2 ou 1 atome d'essence de bergamote suivant qu'on admette dans son atome 2 ou 1 atomes d'oxygène. On pourrait aussi l'envisager comme l'hydrate d'un oxyde $= H^2 O + C^{30} H^{50} O$.

Cette huile se combine avec l'acide chlorhydrique gazeux, elle s'échauffe, brunit et finit par fumer. On extrait l'excès d'acide de cette combinaison en la secouant avec de l'eau, et une seconde distillation avec de l'eau la fournit incolore. Le chlorhydrate d'essence de bergamote est une huile incolore dont l'odeur rappelle celle du chlorhydrate d'essence de térébenthine liquide. Son poids spécifique est 0,896 et son point d'ébullition 185°. Elle brûle avec une flamme fuligineuse verte sur les bords; elle est sans réaction sur le papier de tournesol. Quand on la soumet à la distillation sur l'hydrate potassique, elle prend l'odeur de l'huile de cajeputе, et renferme encore de l'acide chlorhydrique ou du chlore. Lorsqu'on fait passer ses vapeurs sur de la chaux incandescente, elle produit du chlorure calcique, du charbon, de la benzine et de la naphtaline. Sa dissolution alcoolique est entièrement décomposée par le nitrate argentique, qui précipite peu à peu tout le chlore sous forme de chlorure argentique. Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	79,96	60	79,72
Hydrogène.	10,79	100	10,84
Oxygène.	1,91	1	1,73
Chlore.	8,54	2	7,63

$= C^{30} H^{50} O + C^{30} H^{50} Cl^2$. Pour lui donner naissance, il se sépare 3 atomes d'eau de 2 atomes de $H^2 O + C^{30} H^{50} O$; de ces trois atomes il y en a deux tout formés, et le troisième se forme par l'échange du chlore de l'acide chlorhydrique contre l'oxygène du radical organique. M. *Ohme* a cependant préféré admettre la formule $6 (C^{10} H^{16}) + H^2 Cl^2 + H^2 O$ pour exprimer sa composition.

M. *Ohme* a aussi examiné le dépôt blanc qui se forme dans les flacons où l'on a conservé pendant long-temps l'huile brute sans l'agiter. Il le sépara, l'exprima et le délivra du reste d'huile en le traitant par l'éther, le dissolvant dans l'alcool bouillant et abandonnant à la cristallisation. L'alcool laisse un résidu insoluble d'acétate plombique provenant de l'acide acétique de l'huile brute et du plomb des vases dans lesquels on

la transporte. L'huile même ne renferme pas de plomb en dissolution. M. *Ohme* a donné à ce stéaroptène le nom de *bergaptène*.

Il cristallise en aiguilles incolores et déliées, inodores et insipides. Il fond facilement, cristallise par le refroidissement, se sublime sans altération et brûle avec une flamme lumineuse. Il est peu soluble dans l'eau, un peu davantage dans l'alcool froid, mais en si grande quantité dans l'alcool bouillant qu'il se prend en masse par le refroidissement. Il l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	67,17	3	67,10
Hydrogène.	3,79	2	3,65
Oxygène.	29,03	1	29,25

$= C^3 H^2 O$. M. *Ohme* préfère la formule $6 (C^{10} H^6 O^3) + 2 H^2 O$.

M. *Mulder* (1) a examiné le même stéaroptène et est parvenu au même résultat que M. *Ohme*.

Citroptène. — M. *Ohme* a en outre dirigé ses expériences sur le stéaroptène de l'essence de citron (citroptène). Il fond à + 46° et se sublime à une température un peu supérieure. Il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	55,02	2	55,02
Hydrogène.	9,16	4	8,98
Oxygène.	35,82	1	36,00

Il diffère donc essentiellement du précédent par sa composition.

MM. *Soubeiran* et *Capitaine* (2) ont étendu leurs recherches sur l'essence de térébenthine à plusieurs autres huiles volatiles non oxygénées, qu'ils comprennent sous le nom commun de *camphènes*, qui selon moi ne devrait pas être admis dans la science. Il vaudrait mieux, toutefois, les appeler *térébènes*, nom qui rappellerait leur composition analogue avec l'essence de térébenthine.

Essence de citron. — L'essence de citron entre en ébullition à + 165°, et le produit de la distillation possède un poids spécifique de 0,844. Le point d'ébullition s'élève peu à peu à + 175° ; le produit de la distillation avait un poids de 0,853, et les dernières portions pesaient 0,877. La combinaison avec l'acide chlorhydrique a la même densité que celle de l'essence de térébenthine, quand même l'essence de citron se combine avec deux fois plus d'acide chlorhydrique que l'essence de térébenthine. L'essence de citron dévie le plan de polarisation à droite ; mais les composés chlorhydriques sont dépourvus de cette propriété, ainsi que les huiles engendrées par la réaction de la chaux et à + 180°.

Le chlorhydrate solide d'essence de citron perd à la simple distilla-

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 69.

(2) Journ. de Pharm., XXVI, p. 1, 65.

tion une grande partie de son acide chlorhydrique. Il est à regretter qu'on n'ait pas examiné de plus près si la quantité perdue n'est pas la moitié de la quantité totale, et si le résidu ne possède pas la même composition que le chlorhydrate d'essence de térébenthine, d'où il résulterait que l'essence de citron et l'essence de térébenthine auraient le même poids atomique, et que la première donnerait naissance à deux composés avec l'acide chlorhydrique. La densité de l'huile qu'on sépare de l'acide, et que les auteurs appellent citrène, est 0,847, et son point d'ébullition le plus constant est 165°. A l'état de gaz, elle possède la même densité que l'essence de térébenthine, et donne par l'acide chlorhydrique un nouveau composé solide et un nouveau composé liquide.

Le chlorhydrate liquide de l'essence de citron se sature difficilement de gaz chlorhydrique, et le laisse échapper très-facilement à — 10°; on peut le dépouiller de la plus grande partie du composé solide qu'il peut renfermer à l'état de dissolution. D'après le calcul, il devrait renfermer 33, 5 p. 100 de chlore, mais les analyses n'en fournirent jamais plus de 31 p. 100. MM. Soubeiran et Capitaine désignent par *citrilène* l'huile qui s'en sépare et qui est tout à fait differente du citrène. Sa pesanteur spécifique est 0,88, son point d'ébullition 168°, et sa densité à l'état de gaz 5,08; mais d'aprés le calcul, sa densité ne devrait être que 4,763. Ils attribuent cet écart à une décomposition qui a lieu pendant la volatilisation, car la partie du gaz qui se condense après avoir fermé l'appareil, et après le refroidissement, se réduit en un liquide brun.

Essence d'orange. — L'essence d'orange entre en ébullition à 180°, son poids spécifique est 0,835. Elle dévie le plan de polarisation fortement à droite. A l'état de gaz, elle a la même densité que l'essence de térébenthine. Avec l'acide chlorhydrique, elle produit une combinaison solide et une combinaison liquide qui n'exercent aucune action sur le plan de polarisation.

Essence de bergamote. — La première portion d'essence de bergamote qui passe à la distillation entre en ébullition à 195°; sa pesanteur spécifique est 0,850, et elle dévie à droite le plan de polarisation; la portion qui vient à la fin de l'opération dévie le plan de polarisation à gauche, et son poids spécifique est 0,877. A l'état de gaz, elle possède la même densité que l'essence de térébenthine. Ceci cependant est un peu suspect, puisque nous avons vu, d'après les expériences de M. *Ohme*, qu'elles n'ont pas la même composition.

Huile de copahu. — Le poids spécifique de l'huile de copahu est 0,885; elle entre en ébullition entre 250° et 265°. Elle dévie le plan de polarisation un peu à gauche. Elle produit deux combinaisons avec l'acide chlorhydrique. La combinaison solide fond à 77°, perd facilement

une partie de son acide chlorhydrique et en perd beaucoup à + 140°. Elle possède la même composition que la combinaison correspondante d'essence de citron. Elle n'exerce aucune action sur le plan de polarisation. On ne peut pas en séparer l'huile sans la décomposer. La combinaison liquide est foncée, sirupeuse, répand l'odeur du castoréum et ne paraît pas avoir d'action sur le plan de polarisation.

HUILE DE CUBÈBE. — Le poids spécifique de l'huile de cubèbe est 0,929; elle entre en ébullition entre 250° et 260°. Avec l'acide chlorhydrique, elle produit un composé cristallisable et un composé liquide et brun. La combinaison cristallisée ne renferme que 26 p. 100 de chlore, de sorte que la composition de cette huile est différente de celle des précédentes $C^{10} H^{16}$; sa formule est $C^{15} H^{24}$, et sa combinaison chlorhydrique est $C^{15} H^{24} + H^2 Cl^2$ ou plutôt $5 C^{10} H^{16} + 2 H^2 Cl^2$. L'huile de cubèbe dévie le plan de polarisation à gauche, et la combinaison chlorhydrique cristallisée conserve cette propriété quoiqu'à un faible degré. La combinaison liquide est foncée, sirupeuse et répand l'odeur du castoréum.

HUILE DE GENIÈVRE. — L'huile de genièvre est certainement un mélange de plusieurs huiles à poids spécifique et point d'ébullition différents, quand même elles possèdent la même composition. Son point d'ébullition varie entre 155° et 260°, et son poids spécifique de 0,849 à 0,881. A l'état de gaz, elle a la même densité que l'huile de térébenthine. Elle ne fournit, avec l'acide chlorhydrique, qu'une seule combinaison liquide et colorée dont la composition est $5 C^{10} H^{16} + 2 H^2 Cl^2$. L'huile pure dévie le plan de polarisation à gauche. La combinaison chlorhydrique possède la même propriété, mais elle est moins prononcée.

HUILE DU POIVRE. — La pesanteur spécifique de l'huile du *piper nigrum* est 0,864; son point d'ébullition constant est 167,5°; à l'état de gaz elle a la même densité que l'essence de térébenthine. Elle se combine avec l'acide chlorhydrique et donne un seul composé liquide et coloré. L'analyse a conduit au résultat :

Carbone.	62,69
Hydrogène	8,80
Chlore.	28,51

qui paraît indiquer la présence de deux composés liquides combinés chimiquement $2 (C^{10} H^{16} + H^2 Cl^2) + (5 C^{10} H^{16} + 2 H^2 Cl^2)$.

Les expériences qui ont été faites pour déterminer le poids atomique de ces huiles, prouvent qu'il est le même pour toutes.

HUILE DE PERSIL. — M. *Lœwig* (1) a remarqué que lorsqu'on distille

(1) Pogg. Ann., XLVI, 53.

l'huile de persil seule, et à une température inférieure à celle qui entraînerait sa décomposition, on obtient une huile liquide qui a la même composition que l'huile de térébenthine, et qui se combine avec l'acide chlorhydrique. Après l'opération, il reste dans la cornue un résidu résineux qui ne se dissout que difficilement dans l'alcool bouillant. En précipitant cette dissolution par l'eau, une huile vient surnager à la surface de l'eau, et la résine gagne le fond du vase. Cette résine est brune, non volatile et n'a pas pu être obtenue à l'état incolore ; elle ne se volatilise pas même avec les vapeurs d'eau par l'ébullition avec cette dernière. Elle renferme :

Carbone.	70,27
Hydrogène. . . .	7,94
Oxygène.	21,59

d'où M. *Lœwig* calcule la formule $C^{12} H^{16} O^{3}$.

Huile de la spiræa ulmaria. — L'huile de *spiræa ulmaria*, qui ne possède pas de propriétés acides et dont nous avons indiqué la manière de l'obtenir, se compose de deux huiles dont l'une prend la forme solide quand on l'expose à un grand froid. L'huile partage à un haut degré l'odeur de miel dont jouissent les fleurs. Il paraît qu'elle renferme :

Carbone.	71,17
Hydrogène. . . .	10,56
Oxygène.	18,27

$= C^{10} H^{18} O^{2}$. L'huile de *spiræa ulmaria* se décompose sous l'influence du chlore ; elle produit un dégagement de gaz acide chlorhydrique et devient verte et épaisse.

Huile de cannelle et huile de cassia. — M. *Mulder* (1) a communiqué un excellent travail sur l'huile de cannelle et l'huile de cassia, dans lequel il entre dans beaucoup de détails. L'huile de cannelle a été analysée en premier lieu par MM. *Blanchet* et *Sell*, et peu de temps après par MM. *Dumas* et *Péligot*; leurs analyses se trouvent en détail dans le Rapport 1835, p. 306-310 (éd. s.). MM. *Dumas* et *Péligot* arrivèrent à d'autres résultats que MM. *Blanchet* et *Sell*, et admirent la formule $C^{18} H^{16} O^{2}$. M. *Mulder* analysa l'huile de cannelle plus tard (Rapport 1837, p. 266, éd. s.), et montra que les résultats de MM. *Dumas* et *Péligot* étaient inexacts. Après six analyses différentes, il se décida pour la formule $C^{20} H^{22} + 2\,O$, qui s'accorde avec les résultats de MM. *Blanchet* et *Sell*. M. *Dumas* déclara qu'il avait répété ses expé-

(1) Bulletin des sciences natur. en Néerlande, I, 219.

(2) Répertoire de chimie scientifique et industrielle, III, 348.

riences encore une fois, et avec le même résultat que la première, e qu'il avait séparé l'huile de cannelle de sa combinaison avec l'acide nitrique plusieurs fois de suite, et avec une certitude plus qu'ordinaire. Il obtint par l'analyse :

	Huile de l'écorce.	Huile de la combinaison d'ac. nitrique.		Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	81,6	81,7	81,9	18	82,1
Hydrogène. .	6,4	6,0	6,2	16	5,9
Oxygène. . .	12,0	12,3	11,9	2	12,0

$= C^{18} H^{16} O^2$. Dans la combinaison avec l'acide nitrique, 1 atome d'huile de cannelle se combine avec 1 atome d'acide nitrique hydraté $= C^{18} H^{16} O^2 + H^2 O N^2 O^5$.

M. *Mulder* a répété ses expériences. Je vais tracer ici les résultats qui se trouvent dans son nouveau travail.

L'analyse de l'huile de cannelle parfaitement pure, et exécutée immédiatement après sa distillation de l'écorce de canelle et à l'abri du contact de l'air, a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	81,93	20	81,92
Hydrogène. .	7,23	22	7,36
Oxygène. . .	10,84	2	10,72

$= C^{20} H^{20} O^2$. En comparant ces analyses, on remarque que le carbone est presque le même et correspond parfaitement avec la formule de M. *Mulder*; tandis que dans les analyses de M. *Dumas* le carbone est trop faible de 0,5 et 0,4, et dans aucune analyse il n'a obtenu aussi peu d'hydrogène que la formule ne le suppose.

Pour acquérir de la certitude sur la véritable composition de l'huile de cannelle, M. *Mulder* a entrepris d'étudier ses métamorphoses.

1° *Aux dépens de l'air.* On sait, depuis long-temps, qu'à la longue l'huile de cannelle devient brune et dépose l'acide cinnamique $C^{18} H^{14} O^3$, sur la composition duquel les analyses de MM. *Mulder* et *Dumas* s'accordent.

Quand on distille dans un appareil convenable, et à l'abri du contact de l'air, un mélange d'écorce de cannelle avec de l'eau salée, privée d'air préalablement, on obtient de l'huile parfaitement incolore; si l'air a un libre accès pendant la distillation, l'huile devient jaune après quelques jours : même une très-petite quantité d'air lui communique cette couleur. Il est donc impossible d'obtenir de l'huile suffisamment pure pour la soumettre à l'analye, si on ne la distille pas à l'abri du contact de l'air, et si on ne l'emploie pas aussitôt.

En distillant une huile jaune avec de l'eau salée, il passe dans le récipient une huile qui n'a plus la composition de l'huile de cannelle incolore, et qui se rapproche de celle que M. *Dumas* a analysée : elle renferme 81, 23 de carbone 6,57 d'hydrogène et 12,20 d'oxygène. Cette huile est un mélange d'huile de cannelle et d'une huile modifiée à laquelle nous reviendrons plus tard. Il reste dans la cornue une masse résineuse, dont l'eau bouillante extrait une quantité notable d'acide cinnamique, en laissant un résidu brun résineux.

Cette résine est un mélange de deux résines particulières. En la dissolvant dans l'alcool bouillant, on obtient une dissolution qui dépose, pendant le refroidissement et après, par l'évaporation spontanée de la liqueur, une poudre brun de cannelle. L'eau-mère renferme ensuite une autre résine très soluble dans l'alcool. M. *Mulder* désigne cette dernière par *résine* (α) de cannelle, et la première par *résine* (β). La résine (α) est faiblement électro-négative et peut entrer en combinaison avec ses bases; la résine (β) est parfaitement indifférente.

Résine α. Elle est transparente, rouge-brun, insoluble dans l'alcool, l'éther et les huiles, tant grasses que volatiles. Elle fond à + 60°. L'acide sulfurique la dissout, et l'eau la précipite, sans altération, de cette dissolution. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique la détruit. Elle est insoluble dans l'ammoniaque et ne se dissout que lentement dans la potasse caustique. L'analyse a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	79,52	15	79,62
Hydrogène. . .	6,40	15	6,50
Oxygène. . . .	14,08	2	13,88

$= C^{15} H^{15} O^{2}$.

Résine (β). Cette résine se présente sous forme d'une poudre brun-cannelle. Elle est plus légère que l'eau et fond à 145° en une masse brun-rougeâtre, dont la poudre se comporte comme la résine précipitée. Elle est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool froid, bien soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; elle est presque insoluble dans la potasse caustique; l'ammoniaque est sans action, et l'acétate plombique ne trouble pas sa dissolution alcoolique. Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	84,76	12	84,96
Hydrogène. . .	6,08	10	5,78
Oxygène. . . .	9,16	1	9,26

$= C^{12} H^{10} O$. Il est facile, d'après ces résultats, de se rendre compte de la métamorphose que l'air fait éprouver à l'huile de cannelle. 3 atomes

d'huile de cannelle et 8 atomes d'oxygène de l'air, en somme 60 C + 66 H + 14 O, donnent naissance à

1 atome d'acide cinnamique. .	=	18 C	+	14 H	+	3 O
1 atome de résine (β).	=	12 C	+	10 H	+	O
2 atomes de résine (α).	=	30 C	+	30 H	+	4 O
6 atomes d'eau.	=			12 H	+	6 O
	=	60 C	+	66 H	+	14 O

Quant à l'huile distillée, elle n'est pas constamment égale. Suivan que la décomposition est plus ou moins avancée, elle renferme plus ou moins d'huile de cannelle mêlée d'une huile dont la composition est modifiée. La quantité de la véritable huile de cannelle diminue peu à peu de plus en plus, et il arrive enfin une époque où il n'en reste plus du tout de sorte qu'à la distillation on n'obtient que l'huile modifiée, don MM. *Dumas* et *Péligot* ont déterminé la composition $C^{18} H^{16} O^2$.

Cette huile se rapproche de l'huile de cannelle primitive par ses propriétés physiques, mais elle s'en écarte par ses propriétés chimiques. Elle ne devient pas jaune par l'influence de l'air ; mais si on l'expose à l'ai en lui donnant beaucoup de surface, en en versant quelques goutte sur une lame de verre, elle se transforme très-rapidement, même en 24 heures, entièrement en acide cinnamique cristallisé, qui se dissou dans l'eau bouillante sans laisser de résidu de résine. L'huile de cannelle inaltérée, soumise par comparaison au même traitement, ne produisi de traces de cristaux qu'après plusieurs jours, et ces cristaux étaien entourés d'une huile jaune-foncé et saturée de résine. La première de ces huiles se combine à froid avec l'acide nitrique et produit une combinaison cristallisable; la seconde produit également cette combinaison cristallisable, et plusieurs autres composés colorés auxquels nous reviendrons plus tard.

La métamorphose incomplète dans l'air, c'est-à-dire celle dans laquelle cette dernière huile se forme, peut se représenter de la manière suivante :

1 atome de l'huile.	=	18 C	+	16 H	+	2 O
1 atome de résine (β).	=	12 C	+	10 H	+	O
2 atomes de résine (α).	=	30 C	+	30 H	+	4 O
5 atomes d'eau.	=			10 H	+	5 O
En somme. . . .	=	60 C	+	66 H	+	12 O
Retranchant 6 atomes d'oxygène.	=					6 O
Restent 3 atomes d'huile de cannelle	=	60 C	+	66 H	+	6 O

Ceci est la première métamorphose que l'air engendre. Il s'y produi un mélange d'huile de cannelle inaltérée avec de l'huile altérée, et le

liquide renferme deux huiles qui passent ensemble à la distillation. Ces deux huiles continuent à se métamorphoser sous l'influence de l'air, en absorbant de l'oxygène. L'huile de cannelle produit les composés que nous venons d'énumérer, et l'huile altérée, après avoir absorbé 2 atomes d'oxygène de l'air et formé 1 atome d'eau, se transforme en acide cinnamique.

Ces métamorphoses expliquent par conséquent la différence des résultats qui ont été obtenus. La seule chose qu'il reste maintenant à éclaircir est que MM. *Dumas* et *Péligot* disent avoir distillé eux-mêmes et à grands frais de l'écorce de cannelle, pour être bien sûrs de leur huile; tandis qu'il paraîtrait plutôt, par les expériences de M. *Mulder*, qu'ils l'ont obtenue en soumettant à la distillation de l'huile de cannelle bien vieille.

2° *Par l'acide chlorhydrique.* En faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans de l'huile de cannelle fraîche, il est absorbé, et l'huile devient verte et fumante. Si on la chauffe jusqu'à + 100° dans une cornue, la plus grande partie de l'acide chlorhydrique s'échappe, et il s'en condense un peu dans le récipient, conjointement avec une faible quantité d'une huile volatile. Le résidu dans la cornue est encore vert après la distillation, et se compose d'une combinaison d'acide chlorhydrique avec deux nouvelles résines et avec une huile volatile nouvellement formée. En la traitant par l'eau, on enlève l'acide, et il reste les résines qui, de vertes qu'elles étaient, prennent une couleur brune. Quand tout l'acide est enlevé, il reste une masse brune résineuse que l'on traite par l'alcool bouillant, tant qu'il dissout quelque chose. Après le refroidissement, il dépose une petite quantité d'une poudre jaune-foncé, et ne renferme ensuite qu'une résine qui est soluble dans l'alcool froid. Le résidu que l'alcool ne dissout pas est une résine particulière.

Cette dernière se présente sous forme d'une poudre brune. Elle est soluble dans l'éther, qui, par l'évaporation, produit une masse encore plus brune, très-fragile, facile à pulvériser, et qui fond à + 160°. Cette résine renferme encore une faible quantité de l'huile volatile, dont on peut la délivrer en la maintenant long-temps à une température de + 140° : elle devient alors encore plus foncée, brillante et ressemble un peu au graphite. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne de nouveau sous forme d'une poudre jaune-foncé, très-soluble dans l'éther et les huiles grasses et volatiles : ces dissolutions sont brunes. Elle se dissout, avec couleur brune, dans l'acide sulfurique à + 50°; l'acide chlorhydrique est sans action, et l'acide nitrique la détruit. Elle ne se combine pas avec les alcalis, ni même par l'ébullition. L'analyse a conduit à la composition suivante :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	88,19	88,74	20	88,44
Hydrogène. . .	5,76	5,68	16	5,78
Oxygène. . . .	6,05	5,58	1	5,78

$= C^{20} H^{16} O$.

La *résine très-soluble* dans l'alcool ressemble beaucoup à la résine de l'huile de cannelle; elle renferme aussi l'huile volatile dont nous avons parlé : pour l'en délivrer complétement, il faut l'entretenir à une température de + 140°, tant qu'elle a de l'odeur. Elle possède une belle couleur rouge-brun; elle est transparente, fond à + 85°, est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans les huiles grasses et volatiles. Ces dissolutions sont d'un rouge brun. Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique et lui communique une couleur violette, qui devient rouge de sang par la chaleur. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique la détruit. Elle n'entre pas en combinaison avec les alcalis. Elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	85,85	14	85,95
Hydrogène. . .	6,19	12	6,01
Oxygène. . . .	7,96	1	8,04

$= C^{14} H^{12} O$. A côté de ces deux résines, il ne se forme que de l'eau et de l'huile volatile. 2 atomes d'huile donnent 1 atome de chacune de ces deux résines et 2 atomes d'eau, d'où l'on obtient la composition $C^6 H^{12}$ pour l'huile volatile : elle est une modification de $C H^2$.

On n'a pas pu l'obtenir en quantité suffisante pour pouvoir la soumettre à l'analyse. Il est dommage qu'on n'ait pas examiné l'action du gaz acide chlorhydrique sec sur ces deux résines.

5° *Avec l'acide sulfurique.* En versant l'acide sulfurique goutte à goutte dans l'huile de cannelle, elle s'échauffe et verdit, de sorte qu'il faut la laisser refroidir entre chaque fois qu'on ajoute de l'acide. Elle prend à la fin une belle couleur verte et s'épaissit. Après y avoir ajouté un excès d'acide sulfurique, on y verse à la fois une grande quantité d'eau, qui extrait l'acide et laisse une masse brune. En saturant cette dissolution acide par du carbonate calcique, on obtient à peine une trace de benzoate ou de cinnamate calcique. L'huile de cannelle se transforme dans cette opération en deux résines et un peu d'eau : ces résines ressemblent à celles que produit l'acide chlorhydrique; on les isole de la même manière, mais elles possèdent une composition différente.

La *résine insoluble* dans l'alcool reste dans le résidu après que l'autre s'est dissoute, et forme une poudre jaune-orange qui ne fond pas à + 300°. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool bouillant, et se dissout

facilement dans l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles, en produisant des dissolutions rouges. Elle se dissout avec une couleur violette un peu brunâtre dans l'acide sulfurique; l'acide chlorhydrique est sans action, et l'acide nitrique la détruit. Elle ne se combine pas avec les alcalis. Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	88,60	30	88,88
Hydrogène. . .	7,22	30	7,26
Oxygène. . . .	4,18	1	3,86

La *résine soluble* dans l'alcool est rouge-brun, translucide, fond à + 90°, ne se dissout pas dans l'eau, mais est soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences avec couleur rouge. La dissolution dans l'acide sulfurique tiède est d'un beau violet : l'eau la précipite de cette dissolution à l'état incolore. L'acide chlorhydrique et les alcalis sont sans action sur elle, et l'acide nitrique la détruit lentement. Elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone	85,56	15	30	85,56
Hydrogène. . .	7,20	15	30	6,99
Oxygène. . . .	7,24	1	2	7,45

= $C^{15} H^{15} O$, ou plutôt $C^{30} H^{30} O^2$, d'où il résulte que ces deux résines sont des oxydes différents du même radical. 3 atomes d'huile de cannelle se transforment, sous l'influence de l'acide sulfurique, en 1 atome de chacune de ces résines et 3 atomes d'eau.

4° *Avec l'acide nitrique.* Quand on verse goutte à goutte de l'acide nitrique dans l'huile de cannelle pure, elle ne tarde pas à déposer des cristaux et à jaunir; lorsque la masse s'est prise en un magma, on la recueille sur un filtre pour la laisser égoutter. Les cristaux sont souillés par une masse butireuse jaune que l'on peut enlever en la pressant entre plusieurs doubles de papier joseph, et répétant cette opération tant que le papier se charge d'une matière colorante. On dissout les cristaux dans l'alcool anhydre; on les purifie par plusieurs cristallisations successives, et on les fait sécher sous le vide ou bien dans l'air, mais au-dessus de l'acide sulfurique. Cette nouvelle combinaison est incolore; elle est soluble dans l'alcool et l'éther. On peut la conserver sans s'altérer dans l'air sec, mais dans l'air humide elle attire de l'eau et se décompose. Quand on l'arrose avec de l'eau, elle devient d'abord jaune, puis rouge, et sépare une huile qui est la même que celle que MM. *Dumas* et *Péligot* ont analysée, savoir $C^{18} H^{16} O^2$. L'acide nitrique la transforme entièrement dans la combinaison cristallisée, sans donner naissance à d'autres produits. La combinaison d'acide nitrique éprouve par les alcalis la même décomposition que par l'eau. La potasse caustique lui

donne une couleur brune en la dissolvant, mais cette couleur disparaît quand on sature la dissolution par l'acide acétique. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur jaune : l'eau en précipite des flocons blancs, qui sont de l'acide cinnamique, mêlés d'huile d'amandes amères. L'acide chlorhydrique la dissout, et l'eau sépare de cette dissolution une huile incolore.

La combinaison d'acide nitrique se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	58,08	18	58,17
Hydrogène. . .	4,95	18	4,75
Azote.	6,96	2	7,48
Oxygène. . . .	30,05	7	29,60

On peut représenter cette composition de deux manières différentes, par $C^{18} H^{16} O + HO N^2 O^5$ ou bien par $C^{18} H^{16} O^3 + HO N^2 O^3$.

M. *Mulder* donne la préférence à la dernière, parce qu'elle explique la formation de la combinaison $C^{18} H^{16} O^2$, qui se forme aussitôt, quand elle vient en contact avec l'eau. Cette remarque n'est pas exacte, en tant que l'on ne consente à admettre qu'il se forme $N^2 O^4$ par la transformation; ce qui peut s'expliquer cependant aussi bien dans une des opinions comme dans l'autre. Mais $N^2 O^4$, qui existe en effet, se décompose lui-même, en contact avec l'eau, en gaz oxyde nitrique et acide nitrique.

Les dernières expériences de M. *Dumas* sur la combinaison que produit l'huile de cannelle avec l'acide nitrique lui ont fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	56,24	18	55,8
Hydrogène. . .	4,85	18	4,5
Azote.	7,03	2	7,1
Oxygène. . . .	32,85	8	31,6

$= C^{18} H^{16} O^2 + HO N^2 O^5$.

Cette formule explique complétement la décomposition de cette combinaison, et sa régénération au moyen de la nouvelle huile et de l'acide nitrique, et acquiert par là un caractère de grande probabilité; mais si l'on compare les résultats de l'analyse avec ceux du calcul, on s'aperçoit qu'ils donnent un excès de 0,4 p. 100 de charbon et de 0,35 p. 100 d'hydrogène, différence plus considérable qu'elle ne devrait l'être, si elle ne tenait qu'à une erreur d'observation dans une analyse bien exécutée. Il est donc bien évident que ces deux chimistes n'ont pas analysé cette combinaison d'acide nitrique dans un état de pureté parfaite et privée de tous produits étrangers. Il est donc nécessaire d'apporter de nouveaux soins dans cette recherche, pour obtenir des résultats qui s'accordent avec la théorie.

La masse brune et butireuse qui se forme dans l'huile de cannelle simultanément avec les cristaux, et que l'on a recueilli dans le papier en

exprimant ces derniers, fait à peine la dixième partie du produit cristallisé. On peut l'extraire du papier au moyen d'alcool anhydre, mais elle se décompose par la moindre quantité d'eau qui survient. M. *Mulder* préféra pour cette raison la plonger dans l'eau, qui dissout aussitôt la matière brune et produit une dissolution incolore. Il satura le liquide par du carbonate potassique, et obtint par la distillation une huile volatile dont l'odeur rappelle celle de de l'essence d'amandes amères, et qui renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	79,63	15	79,95
Hydrogène.. .	6,07	14	6,09
Oxygène. . . .	14,30	2	13,95

Cette huile était peut-être un mélange d'essence d'amandes amères, et de cette huile que l'acide chlorhydrique engendre $= C^{14} H^{12} O^2 + CH^2$. Une goutte de cette huile étendue sur du verre se transforma en 24 heures en acide benzoïque cristallisé.

5° *Avec l'acide nitrique fumant et rouge.* Cet acide produit un fort dégagement de gaz, un developpement de chaleur, et donne naissance à des cristaux qui ont probablement la combinaison ordinaire. Si l'on agite maintenant la liqueur avec de l'eau, il reste une résine brune insoluble, et à la surface surnage de l'huile d'amandes amères. Quand cette résine est bien lavée, elle est d'un brun rouge ; elle est soluble dans l'alcool froid et ne laisse qu'un faible résidu résineux. Elle se dissout aussi dans l'éther. L'acide sulfurique la dissout avec coloration rouge. L'acide nitrique n'exerce à froid qu'une action insignifiante et la décompose lentement à l'aide de l'ébullition. Une dissolution d'hydrate potassique bouillante la dissout et l'abandonne de nouveau quand on ajoute un acide. L'ammoniaque ne la dissout pas, et l'acétate plombique ne la précipite pas de sa dissolution alcoolique. Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	70,05	18	70,08
Hydrogène.. .	4,44	14	4,45
Oxygène.. . .	25,51	5	25,47

6° *Avec l'ammoniaque.* L'essence de cannelle absorbe le gaz ammoniac et présente, après saturation complète, un corps dur dépourvu de toute apparence de cristallisation. En ajoutant de l'eau et faisant bouillir, il se dégage de l'ammoniaque. Après avoir chassé l'ammoniaque et décanté l'eau, il reste un résidu qui se dissout avec une couleur rouge dans l'alcool. En évaporant la dissolution jusqu'à ce qu'il ne reste à peu près que de l'eau, on obtient au fond de la liqueur une résine jaune, et à la surface surnage une huile dont l'odeur rappelle l'oleum maris. En séparant cette huile, redissolvant la résine dans l'alcool et évaporant, on peut

finir par décomposer entièrement la masse rouge primitive en une huile volatile, qui distille, et une résine jaune.

La composition de cette huile n'a pas encore été déterminée. Il ne se forme point d'acide cinnamique dans cette réaction.

La résine qu'on obtient dans cette opération ressemble beaucoup par son aspect extérieur à la résine qui se forme par l'acide chlorhydrique, et elle renferme comme elle $C^{14} H^{12} O$; mais elle s'en éloigne par ses propriétés. Elle fond très-difficilement et ne devient liquide qu'à 150°. L'alcool bouillant ne la dissout que difficilement, l'éther au contraire la dissout avec une grande facilité. Elle ne renferme pas d'ammoniaque; elle se dissout avec une couleur brun-clair dans l'acide sulfurique, et est précipitée de sa dissolution par l'eau. L'acide chlorhydrique bouillant lui communique une couleur plus foncée sans la dissoudre. Elle n'entre pas en combinaison avec les alcalis. L'acide nitrique bouillant la décompose en la dissolvant. Si cette huile volatile qui se forme conjointement avec cette résine, sous l'influence de l'ammoniaque, fait le complément à l'huile de cannelle, elle devra se composer de $C^6 H^{10} O$. M. *Mulder* envisage ces deux corps comme étant les produits immédiats de la décomposition de l'huile de cannelle par l'ammoniaque. Il me semble plus probable d'admettre que ces composés résultent de la réaction de l'eau sur le corps qui se combine avec l'ammoniaque, car on ne comprend guère comment l'ammoniaque peut se combiner à la fois avec une résine indifférente et avec une huile volatile, en tant que le produit n'est pas un mélange de la résine avec la combinaison mutuelle de l'huile avec l'ammoniaque; car il faut nécessairement que l'ammoniaque fasse partie intégrante d'une combinaison quelconque dans ce corps

STÉAROPTÈNE DE OLEUM MARIS ET OLEUM MAJORANÆ. — M. *Mulder* (1) a en outre analysé quelques stéaroptènes. L'huile solide et cristalline qui se dépose dans l'oleum maris, constitue des mamelons blancs et se sublime à + 112° en aiguilles blanches et déliées. Elle est plus pesante que l'eau et se dissout dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'acide nitrique et les alcalis caustiques. L'acide sulfurique lui communique une belle couleur rouge. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique, devient liquide pendant l'absorption et éprouve une augmentation de poids de 11,828 pour 100 parties d'huile employée, après avoir chassé l'excès d'acide non combiné. Elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calcul.
Carbone. . . .	63,28	16	63,61
Hydrogène. . .	10,51	32	10,39
Oxygène. . . .	26,13	5	26,00

$= C^{16} H^{32} + 5 O$. Son poids atomique est 1922,66. En le calculant de

(1) Ann. der Pharm., XXXI. 67.

la combinaison chlorhydrique, il est deux fois plus élevé = 3848. La combinaison avec l'acide chlorhydrique est soluble dans l'eau, elle possède une réaction acide très-prononcée et précipite le chlorure argentique quand on ajoute un sel d'argent. L'oleum maris renferme :

Carbone.	82,6
Hydrogène.. . .	10,8
Oxygène.	6,6

et paraît être une dissolution de ce stéaroptène dans une autre huile.

Stéaroptène de oleum majoranæ. Ce stéaroptène se présente en cristaux incolores, durs, inodores, inaltérables à + 112°, fusibles et sublimables sans résidu à une température plus élevée. Il est plus pesant que l'eau, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'acide nitrique et les alcalis caustiques. L'acide sulfurique le rougit. 100 parties de stéaroptène absorbent 12,87 d'acide chlorhydrique gazeux. Il renferme d'après l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	61,0	14	60,89
Hydrogène. . .	10,7	30	10,65
Oxygène. . . .	28,3	5	28,46

$= C^{14} H^{30} + 5\ O$. Son poids atomique est 1757,3 ; mais si on le calcule d'après la combinaison avec l'acide chlorhydrique il est deux fois plus fort = 3536,7.

ESSENCE DE MENTHE. — M. *Walter* (1) a poursuivi ses recherches que nous avons mentionnées dans le Rapport précédent, p. 459, (éd. s.) sur le composé qu'il appelle menthène, et sur le stéaroptène de l'essence de menthe. Je rappellerai en passant que la formule du premier est $C^{20} H^{36}$ et celle du second $C^{20} H^{40} O^2$.

En broyant dans un mortier 1 partie d'essence de menthe poivrée avec 2 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une masse visqueuse d'un rouge de sang. L'eau en sépare l'huile non altérée. Mais en plaçant le mélange sur le bain-marie, on ne tarde pas à voir une huile volatile surnager à la surface du liquide visqueux et rouge qui garde le fond du vase. En décantant l'huile volatile et la traitant avec une nouvelle portion d'acide sulfurique tant qu'il la colore en rouge, on finit par obtenir le menthène $C^{20} H^{36}$.

Le liquide rouge et acide saturé par une dissolution alcoolique d'hydrate potassique dépose du sulfate potassique; on l'en prive complétement si l'on ajoute un peu d'éther. La dissolution, tirée au clair au moyen du filtre, dépose une huile par l'évaporation, et abandonne plus tard un sel potassique en écailles cristallines qui doit partager toutes les propriétés e à peu de chose près la composition du sulfate éthylicopotassi-

(1) Ann. de ch. et de ph., LXII, 90.

que (dont la formation n'a rien d'extraordinaire, puisqu'on verse une dissolution alcoolique de potasse caustique dans un liquide qui renferme de l'acide sulfurique concentré libre). L'huile qui se sépare est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	81,5	20	81,9
Hydrogène. . .	11,1	58	12,5
Oxygène. . . .	7,6	1	5,6

M. *Walter* ajoute cependant qu'on ne peut pas envisager l'huile comme étant composée d'après la formule, chose très-palpable ; mais on ne conçoit pas pourquoi il y joint le calcul malgré cela.

En fondant le stéaroptène de l'huile de menthe dans une cornue, et ajoutant de temps en temps de petits morceaux de surchloride phosphorique, il se produit une vive réaction, pendant laquelle il se dégage de l'acide chlorhydrique ; le mélange devient bleu d'abord, puis rose, enfin rouge-foncé ; on ajoute alors un petit excès de surchloride phosphorique, et l'on distille à une douce chaleur. On obtient dans le récipient une huile jaune-clair et dans la cornue un résidu jaune qui ne passe à la distillation qu'à une température fort élevée ; il ne reste à la fin que du charbon et de l'acide phosphorique. On soumet le produit de la distillation à une nouvelle distillation avec du surchloride phosphorique ; on secoue le nouveau produit à plusieurs reprises avec de l'eau froide, puis avec du carbonate sodique, et enfin on le sèche sur du chlorure calcique. Traité de cette manière, il présente un liquide jaune-pâle, plus pesant que l'alcool, plus léger que l'eau, doué d'une odeur de muscade particulière, d'une saveur aromatique, un peu soluble dans l'eau et bien soluble dans l'alcool, l'éther et les essences. Il entre en ébullition à + 204°, mais son point d'ébullition s'élève tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le résidu commence à se charbonner, de sorte qu'on n'en peut retirer qu'une petite partie qui a échappé à la décomposition. Il n'est pas attaqué par une solution alcoolique d'hydrate potassique. Le potassium le décompose avec violence à l'aide de la chaleur. Il renferme :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	70,22	69,9	20	69,6
Hydrogène. . .	10,26	10,6	56	10,5
Chlore.	»	20,8	2	20,1
		101,3		

Sa composition peut donc être représentée par 1 atome de menthène et 1 atome double de chlore. Mais comme il n'est pas permis à cette partie de l'école française qui rend hommage à la théorie des substitutions de reconnaître d'autres combinaisons que celles dans lesquelles le chlore

se substitue à l'hydrogène, M. *Walter* calcule la formule $C^{20} H^{34} Cl^{2}$ d'après une analyse qui donna 9,89 p. 100 d'hydrogène, tandis que quatre autres analyses donnèrent entre 10,26 et 10,6 p. 100 d'hydrogène.

Quand on traite le stéaroptène de l'huile de menthe par du chlore sec, on obtient de l'acide chlorhydrique et des corps oléagineux doués d'une plus ou moins grande liquidité, sans qu'on puisse découvrir à quelle époque il se forme une combinaison en proportions déterminées, si toutefois il s'en forme une pareille. M. *Walter* a néanmoins analysé deux de ces produits et a communiqué les résultats comme une nouvelle preuve de l'excellence de la théorie des substitutions. Les deux formules auxquelles il est arrivé sont :

$$C^{20} \left\{ \begin{matrix} H^{31} \\ Cl^{5} \end{matrix} \right\} O^{2} \text{ et } C^{20} \left\{ \begin{matrix} H^{25} \\ Cl^{11} \end{matrix} \right\} O^{2}$$

On reconnaît immédiatement, aux nombres impairs, qu'il a analysé des mélanges.

L'acide nitrique bouillant décompose le menthène; il devient rouge et surnage, mais il se dissout cependant par l'ébullition prolongée, et lorsque l'acide nitrique ne dégage plus d'oxyde nitrique, on obtient, après avoir évaporé l'excès d'acide, un corps oléagineux soluble dans l'eau et l'alcool. Il attribue à ce corps la formule $C^{10} H^{18} O^{9}$, mais il n'a pas réussi à l'obtenir deux fois d'une composition égale. Il ne renferme pas d'azote. Ce corps doit par conséquent faire l'objet de nouvelles recherches.

Le chlore gazeux produit une vive réaction sur le menthène : il se dégage de l'acide chlorhydrique; la masse devient d'abord verte, puis jaune, et lorsque toute réaction a cessé il reste un liquide jaune, épais et sirupeux. Après avoir été privé de l'excès de chlore et de l'acide chlorhydrique, il est jaune, plus pesant que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles, et devient rouge par l'acide sulfurique concentré. Il se compose de :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone.	59,2	58,4	20	59,18
Hydrogène.	4,8	4,5	26	4,14
Chlore.		57,1	10	56,67

$$= C^{20} \left\{ \begin{matrix} H^{26} \\ Cl^{10} \end{matrix} \right.$$

L'analyse montre d'une manière suffisante que cette formule n'exprime pas sa composition, mais les partisans de la théorie des substitutions doivent suivre strictement ses lois. L'analyse fournit une fois un excès de 0,66, l'autre fois un excès de 0,56 p. 100 sur le résultat du calcul; or, ces différences sont par trop considérables pour pouvoir être

envisagées comme des erreurs d'observations : on n'a qu'à se rappeler le poids immense que doit avoir l'eau correspondante dans le résultat analytique. La composition de cette combinaison, d'après l'analyse, correspond à $C^4 H^6 Cl^9$, c'est-à-dire à du chlorure acétylique, cependant elle n'en est pas, ou bien à $C^8 H^{12} Cl^4$ qui peut être le chlorure d'un autre radical. On peut dire avec raison entière que si la formule de M. *Walter* est exacte, son analyse ne l'est pas et inversement.

Oleum phellandrii aquatici. — M. *Frechingen* (1) a distillé de la graine de phellandrium aquaticum, du plantain, avec de l'eau et de la potasse caustique (dans l'intention d'y découvrir une base végétale volatile, mais il n'en trouva point), et obtint une huile volatile qui renfermait un peu d'ammoniaque dont on peut facilement la délivrer. Elle est d'un jaune brun, elle possède une odeur aromatique pénétrante et une saveur brûlante, elle est assez fluide et produit une fulmination avec l'iode en laissant un résidu résineux. Son poids spécifique est 0,8526 à + 19° Elle possède à un faible degré le pouvoir narcotique du plantain.

Huile de moutarde. — M. *Lœwig* (2) prétend d'après ses expériences que tout le soufre de l'huile de moutarde ne se laisse pas transformer en acide sulfurique par l'acide nitrique, d'où il résulte que lorsqu'on fait usage de ce moyen pour déterminer le soufre dans cette huile, il y en a une partie qui échappe et que l'on calcule comme oxygène après la combustion. Lorsqu'au contraire on procède à l'oxydation en faisant passer les vapeurs de l'huile, comme pour une analyse organique, sur un mélange de salpêtre et de nitrate barytique, tout le soufre s'oxyde, passe à l'état d'acide sulfurique et s'unit avec la baryte.

M. *Lœwig* trouva de cette manière 32,07 à 32,66 p. 100 de soufre dans l'huile de moutarde, dont la composition devient alors :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	49,29	8	48,81
Hydrogène.	5,01	10	4,98
Azote.	13,63	2	14,12
Soufre.	32,07	2	32,09

et sa formule $C^8 H^{10} N^2 + 2$ S. La combinaison singulière à laquelle cette huile donne naissance, en se combinant avec l'ammoniaque, doit renfermer des équivalents égaux de ces deux corps.

M. *Bussy* (3) a remarqué que la graine de la moutarde noire renferme deux substances qui, par leur réaction mutuelle, produisent l'huile de moutarde quand elles se rencontrent dans l'eau. L'une d'elles est le sel

(1) Buchner's Rep., XVIII, 19.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVIII, 127.
(3) Comptes-rendus, 1839, 2e semestre, p. 815.

potassique d'un acide organique qu'il désigne par *acide myrolique*, de μυρον, huile volatile (plutôt baume), et l'autre est une substance qui, par ses propriétés, se rapproche de l'albumine, de l'émulsine ou de la synaptase, et qui, par sa réaction avec le concours de l'eau, produit l'huile de moutarde; il l'appelle *myrosyne* (de συν, avec).

L'acide myrolique isolé ne possède ni odeur ni saveur. Le sel potassique est soluble dans l'eau, il est susceptible de cristalliser, il est doué d'une saveur amère et se détruit par la distillation sèche. Les myrolates sodique, ammonique et barytique ont été préparés, et produisent de l'huile de moutarde quand on les soumet à la distillation avec la myrosyne.

La myrosyne est soluble dans l'eau et est précipitée de cette dissolution par la chaleur, les acides et l'alcool. Elle perd son pouvoir après avoir subi ce traitement. L'émulsine ou la synaptase ne donnent pas d'huile de moutarde avec les myrolates. La moutarde noire renferme la myrosyne et du myrolate potassique, mais la moutarde blanche ne renferme que la myrosyne. Comme la myrosyne perd son pouvoir quand on la traite par l'eau bouillante, l'alcool ou des acides, on peut extraire au moyen d'un de ces solvants le myrolate potassique de la moutarde noire, et se servir de cette dissolution pour préparer l'huile de moutarde, en la mélangeant avec une infusion froide de moutarde blanche et distillant le tout.

MM. *Boutron* et *Frémy* (1) ont fait des expériences analogues. Ils ont observé que la myrosyne se coagule entre 70° et 80°, qu'elle perd son pouvoir, et que l'eau bouillante extrait de la moutarde noire une substance amère, inodore, qu'ils n'ont ni isolée ni envisagée comme étant un sel potassique, mais dont ils ont reconnu la propriété de produire de l'huile de moutarde par le concours de cette matière analogue à l'émulsine. Ce n'est pas la sinapisine qui produit l'huile de moutarde, elle est elle-même transformée en une matière amère par cette nouvelle espèce d'émulsine. Ces expériences nous donneront certainement le moyen d'expliquer plusieurs métamorphoses des éléments de l'huile de moutarde dont M. *Ed. Simon* nous a entretenu (Rapport 1839, p. 475, éd. s.) précédemment.

CRISTAUX DANS LE SPIRITUS COCHLEARIÆ. — M. *Herberger* (2) a examiné une espèce de stéaroptène qui se dépose dans le spiritus cochleariæ. L'huile de cette plante appartient à la classe des huiles volatiles sulfurées. Ce stéaroptène forme des aiguilles prismatiques appointies, sans odeur, mais douées d'une saveur brûlante. Quand on le chauffe, il répand une odeur de raifort irritante, et ses vapeurs noircissent l'argent.

(1) Comptes-rendus, 1839, 2e sem., p. 817.
(2) Archiv. der Pharm., XVII, 176.

Sa dissolution dans l'acide sulfurique est verdâtre ; l'acide nitrique en dégage une odeur qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères. L'acide chlorhydrique et l'hydrate potassique le dissolvent sans l'altérer.

Huile de camphre. — M. *Martius* (1) a examiné l'huile liquide et volatile qu'on obtient en perçant des trous dans l'arbre à camphre à l'île de Sumatra. La quantité de cette huile qu'on extrait de cette matière excède la consommation, de sorte que sa valeur est très-basse. On l'envoie dans des bouteilles en plomb soudées. Le poids spécifique de l'huile brute est 0,945 à + 18°; elle dépose des cristaux de camphre quand on l'expose au froid, et continue à en décomposer par l'évaporation. On peut l'utiliser comme solvant pour plusieurs résines. L'acide nitrique lui communique d'abord une couleur rouge, et finit par la transformer en acide camphorique. L'acide acétique de 1,07 la dissout et produit une liqueur jaune. MM. *Martius* et *Ricker* l'ont analysée et y ont trouvé :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	83,018	20	83,611
Hydrogène.	11,332	32	10,919
Oxygène.	5,650	1	5,469

Il est difficile de la délivrer parfaitement du camphre qui l'accompagne. L'huile qui a servi à l'analyse avait été tirée d'une distillation de l'huile brute de laquelle on n'avait recueilli que le tiers. Le résidu se prit en une masse par suite des cristaux de camphre. De ce tiers obtenu à une première distillation, on en distilla 1/10 qui servit à l'analyse. Son poids spécifique est 0,91 ; elle se volatilise sans laisser du camphre pour résidu. Si l'on peut admettre que l'huile analysée était privée de camphre, l'analyse prouverait qu'elle constitue un degré d'oxydation inférieur du radical du camphre. Ce dernier est $C^{10} H^{16} + O$; l'huile est $2 C^{10} H^{16} + O$. A l'occasion d'une note de M. *Mulder* sur l'analyse de l'huile renfermant du camphre, que M. *Liebig* (2) inséra dans son journal, il ajoute que M. *Macfarlane* a confirmé dans son laboratoire les résultats qu'ont obtenus MM. *Martius* et *Ricker*, et qu'il a réussi à la transformer en camphre au moyen de l'acide nitrique.

MM. *Martius* et *Ricker* ont trouvé que l'huile de camphre se combine avec l'acide chlorhydrique et produit une huile jaune de cire, épaisse, qui fume à l'air, mais dont on peut extraire l'excès d'acide par l'eau, de manière à la rendre neutre. Il s'en dissout alors une petite quantité dans l'eau, qui s'en sépare de nouveau quand on ajoute du chlorure calcique. Les sels argentique et mercureux précipitent l'acide chlorhydrique de la dissolution alcoolique de cette combinaison.

Cette huile se combine avec le chlore en dégageant de l'acide chlorhy-

(1) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 86.
(2) Ann. der Pharm., XXXI, 72.

drique ; mais le produit, lavé à l'eau pour le délivrer du chlore et de l'acide chlorhydrique, ressemble parfaitement au chlorhydrate d'huile de camphre.

CAMPHRE. — M. *de Lalande* (1) a remarqué que, lorsqu'on soumet le camphre à l'action d'un excès d'acide sulfurique concentré, il se transforme, au bout d'une heure, en une huile qui possède la même composition que le camphre et dont le point d'ébullition est 200°. On la fait repasser de nouveau à l'état de camphre cristallisé, en la distillant à plusieurs reprises sur de l'hydrate potassique. En la distillant sur de l'acide phosphorique anhydre, elle se transforme en camphène = $C^{10} H^{14}$.

De là il conclut immédiatement, d'après les prédictions de M. *Dumas*, que l'huile de camphre native n'est autre chose que le camphre liquide, qu'on peut transformer en camphre cristallisé par une distillation sur de l'hydrate potassique. Nous avons vu, dans ce qui précède, à quoi nous en tenir à cet égard.

Il a trouvé (2), en outre, que le camphène se combine avec l'acide sulfurique pour former un acide particulier qui se compose de $C^{20} H^{28} S + H S$, qu'on peut obtenir à l'état cristallin et qui donne des sels cristallisables avec la baryte et l'oxyde plombique.

COUMARINE. — M. *de Lalande* a aussi observé que la coumarine, qui se compose de $C^{18} H^{14} O^4$, se transforme par la potasse caustique en acide hyperspiræique $C^{14} H^{10} O^5$ (Rapport 1839, p. 488, éd. s.); mais il n'ajoute pas ce que deviennent les 4 atomes de carbone et d'hydrogène qui se séparent.

ANÉMONINE. — M. *Lœwig* (3) a analysé l'anémonine et a obtenu :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone	55,60	54,80	7	55,05
Hydrogène. . .	4,36	4,24	6	3,85
Oxygène. . . .	40,04	40,96	4	41,16

Ces analyses ne s'accordent point avec le calcul. Un excès de 0,4 à 0,5 p. 100 d'hydrogène est trop considérable : cet excès d'hydrogène correspond, parmi les produits de l'analyse, à 4 p. 100 d'eau, par conséquent à un excès de 3 1/2 p. 100 d'oxygène, dont on n'a pas pu tenir compte dans le calcul; mais l'analyse, au contraire, a donné moins d'oxygène que la formule. La formule $C^7 H^7 O^4$ s'accorderait mieux avec l'analyse, mais elle ne présente aucun caractère de probabilité.

HÉLÉNINE. — M. *Gerhardt* (4) a examiné le stéaroptène que

(1) L'Institut, 1839, n° 307, p. 399.
(2) Comptes-rendus, 2e sem. 1839, p. 608.
(3) Pogg. Ann., XLVI, 45.
(4) Ann. de ch. et de ph., LXXII, 163.

renferme la racine de inula helenium, et qu'on obtient en la soumettant à la distillation avec de l'eau. Il l'a extrait des racines fraîches au moyen d'alcool concentré, et a obtenu l'hélénine cristallisée dans le résidu, après avoir éloigné l'alcool par la distillation. On la purifie ensuite par des cristallisations réitérées dans l'alcool. On l'obtient beaucoup moins facilement à un semblable degré de pureté quand on la retire des racines sèches. Elle cristallise en prismes incolores à 4 pans, qui nagent sur l'eau, qui fondent à + 72° et cristallisent de nouveau en se figeant. Elles entrent en ébullition entre + 275° et 280°; mais on peut la sublimer sans élever la température jusqu'à l'ébullition, qui lui fait éprouver une décomposition partielle. Quand l'hélénine a été chauffée au-delà d'un certain point, elle ne cristallise plus par le refroidissement, mais se prend en une masse analogue à la colophane. Le chlore et les acides lui font subir des modifications, mais les alcalis n'exercent aucune action sensible. L'analyse a conduit à la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	77,98	15	77,92
Hydrogène. . .	8,62	20	8,41
Oxygène. . . .	13,50	2	13,67

$= C^{15} H^{20} O^{2}$, correspondant au poids atomique 1471,4.

M. *Dumas*, qui avait avant lui soumis l'hélénine à l'analyse, avait obtenu 76,9 de carbone, 8,8 d'hydrogène, 14,3 d'oxygène, et en avait déduit la formule $C^{15} H^{18} O^{2}$; mais cette formule, qui correspond à un excès de 0,67 d'hydrogène sur les résultats de l'analyse, est évidemment inexacte.

L'hélénine se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge. Quand on expose cette dissolution à la chaleur, elle noircit en répandant une odeur d'acide sulfureux. L'acide sulfurique anhydre lui communique une couleur rouge-foncé presque noire, sans en dégager d'acide sulfureux. L'eau en sépare une matière résineuse qui n'est plus l'hélénine. Quand on sature la liqueur acide par du carbonate barytique, il en résulte un sulfohélénate barytique soluble, qui se décompose par l'évaporation, et dépose une résine mélangée avec du sulfate barytique. Soumise à la distillation avec l'acide sulfurique, l'hélénine ne donne pas lieu à une métamorphose analogue à celle du camphre, mais elle est détruite. L'acide nitrique la transforme en un nouveau corps, dont la formation est accompagnée d'un dégagement d'oxyde nitrique. On arrête la réaction de l'acide nitrique, lorsqu'une goutte de la liqueur acide qu'on laisse tomber dans de l'ammoniaque n'y produit plus de précipité. On la mélange alors avec de l'eau, qui précipite des flocons jaunes qu'on lave et qu'on redissout dans l'alcool. En versant cette dissolution goutte à goutte dans l'eau (et non inversement), on obtient la combinaison jaune à un plus grand degré de pureté. Ce corps a reçu le nom de *nitrohélé*

: il serait plus exact peut-être de le désigner par *acide nitrohé-* *que.* Séché à 100°, il se présente sous forme d'une poudre non tile, peu soluble dans l'eau, et bien soluble dans l'alcool, l'acide acé- e et l'acide nitrique. L'acide nitrique bouillant le transforme, à la ue, entièrement en acide oxalique. Avec les alcalis, elle produit des rouges solubles, d'où les acides plus forts la précipitent sous forme elée qui, lavée et séchée, est transparente et d'un rouge grenat. drate potassique fondu en dégage de l'ammoniaque. Une analyse incomplète donne la formule $C^{15} H^{18} N^2 O^6$.

'hélénine ne se combine avec le chlore que lorsqu'on la met en n à une douce chaleur : il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la se s'épaissit. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, lissout le résidu dans de l'alcool bouillant, qui dépose la nouvelle binaison sous forme de flocons jaunes qui, séchés à 100°, ont produit l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	48,10	15	48,6
Hydrogène. . .	5,42	20	5,5
Oxygène. . . .	9,18	2	8,6
Chlore.	59,10	4	57,5

est impossible que cette analyse soit exacte, car le fait qu'il se dé- de l'acide chlorhydrique par la réaction du chlore sur l'hélénine lue doit nécessairement entraîner un changement dans la quantité drogène restante; l'analyse, au contraire, admet 1 atome d'hélénine cte, combinée avec 2 équivalents de chlore. Malgré cela, M *Ger-* *dt* loue son analyse comme fournissant une preuve à l'exactitude des culations de substitutions de M. *Dumas*. Cette nouvelle combinaison chlore, exposée à l'influence de la chaleur, dégage de l'acide chlor- rique et laisse dans le résidu un corps résineux qui renferme encore chlore. Voici du reste les caractères du chlorure hélénique qu'il a ervés : c'est une poudre jaune, plus légère que l'eau, brûlant avec flamme verdâtre; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool d, bien soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne presque en- ement par le refroidissement; soluble dans l'éther et restant sous ne d'une masse visqueuse après l'évaporation de l'éther. Distillée sur a chaux vive, elle produit de la naphtaline. L'acide phospho.ique ydre la transforme, par la distillation sèche, en un corps oléagineux, t on enlève l'hélénine qu'il entraine, d'abord par de l'acide sulfu- ue fumant, puis avec de l'eau. Cette huile est plus légère que l'eau, sède une faible odeur d'acétone et une saveur âcre et brûlante : elle re en ébullition à 200°, produit des taches grasses sur le papier, et détruite par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. L'analyse a pro- t 90,58 de carbone et 10,57 d'hydrogène à 91,29 de carbone et

8,87 d'hydrogène, d'où il calcule $C^{15} H^{16}$ (= 91,8 de carbone et 8,9 d'hydrogène), formule qui répond à 0,67 p. 100 d'hydrogène de moin que celle des analyses qui en fournit le moins, mais qui est d'accor avec la supposition, très-probable, que l'acide phosphorique enlèv 2 atomes d'eau à 1 atome d'hélénine.

Résine; variétés de térébenthine. — M. *Guibourt* (1) a publi un très-bon Mémoire, dans lequel il entre dans beaucoup de détails su les espèces de térébenthines qu'on rencontre dans le commerce; mais comme son principal but est de faire connaître leur origine et les carac tères qui servent à les distinguer dans le commerce, je me bornerai renvoyer au Mémoire lui-même.

Résine du pinus maritima. — M. *Laurent* (2) a donné une descrip tion de la résine du pinus maritima. Il a employé, dans ses expériences de la résine brute encore molle (galipot), telle qu'on la recueille dans l Landes de Bordeaux. En la traitant par l'alcool froid, on en extrait l résine (α) mélangée d'huile de térébenthine. On reprend le résidu pa l'alcool bouillant, qui dépose par le refroidissement la résine (β) cris tallisée en prismes droits déliés et en grande abondance. Ces cristau possèdent des propriétés électro-négatives, ce qui lui a fait désigner c acide par le nom d'*acide pimarique* (formé de la première syllabe d deux mots qui constituent le nom de l'arbre).

Acide pimarique. — L'acide pimarique est incolore; il fond à 125 et produit en se figeant une masse incolore, transparente et nitreus Au premier moment, on confondrait ces résines avec les résines ord naires des autres espèces de pins; mais cette résine (β) cristallise e prismes droits, tandis que l'acide silvique de M. *Unverdorben*, en ta que les données soient exactes, cristallise en prismes rhomboïdau dont deux des faces sont très-larges.

L'acide pimarique de M. *Laurent* est, du reste, isomérique avec l'aci silvique et se compose comme lui de $C^{40} H^{60} O^4$. L'acide pimarique cri tallisé exige 10 poids d'alcool pour se dissoudre complétement, tan que l'acide fondu et vitreux se dissout dans son poids d'alcool; mais repasse bientôt dans cette dissolution à l'état primitif et se dépose so forme cristalline.

Acide pyromarique. — L'acide pimarique se laisse distiller dans u appareil privé d'air sans subir de changement dans sa composition, et produit qui passe à la distillation ressemble parfaitement, après le r froidissement, à l'acide pimarique. Mais sa dissolution dans l'alco bouillant le dépose sous forme de tables triangulaires, dont le sel plo bique cristallise en aiguilles quadrangulaires; le pimarate plombiqu

(1) Journ. de Pharm., xxv, 477.

(2) Comptes-rendus, 1839, 2e sem., p. 797.

contraire, ne cristallise pas. L'acide distillé a obtenu le nom d'*acide pyromarique*. A l'état fondu il possède la même solubilité dans l'alcool que le précédent, et lui est parfaitement isomérique.

L'acide pimarique s'altère facilement. Quand on expose l'acide cristallisé dans un flacon bouché pendant quelques mois à l'action du soleil, il devient opaque, jaunâtre et fragile, et possède des propriétés toutes différentes. Il se dissout facilement dans l'alcool, mais ne cristallise plus, et ne recouvre pas ses propriétés primitives par la fusion. Cependant sa composition n'a pas changé. De même que l'acide pimarique, dissous dans l'acide sulfurique et précipité de là par l'eau, se combine avec cette dernière, n'est plus de l'acide pimarique et ne fournit plus d'acide pyromarique par la distillation dans le vide.

Quand on distille l'acide pimarique dans l'air comme à l'ordinaire, il ne passe qu'une petite quantité d'acide pyromarique; l'autre partie se décompose, donne naissance à une petite quantité d'eau et se transforme en un corps oléagineux que M. *Laurent* appelle *pimarone*. Voici la composition qu'il lui attribue par simple déduction de formules

1 atome d'acide pimarique	=	$40\,C + 60\,H + 4\,O$
Moins 2 atomes d'eau	=	$4\,H + 2\,O$
Reste le pimarone	=	$40\,C + 56\,H + 2\,O$

formule qui représente 1 ou plutôt peut-être 2 atomes de ce corps.

ACIDE AZOMARIQUE. — L'acide nitrique transforme l'acide pimarique en une résine électro-négative, incristallisable, qui renferme les éléments de l'acide minéral et qu'il désigne par le nom d'acide *azomarique*. Il lui attribue la formule $C^{20}\,H^{18}\,N^{5}\,O^{6} + 2\,H^{2}\,O$; cependant le nombre impair d'atomes d'azote semble indiquer que l'analyse laisse quelque chose à désirer. Comme son travail paraîtra plus tard dans tout son complet, j'y reviendrai en temps et lieu.

M. *Giesecke* (1) a communiqué dans un mémoire quelques détails sur l'origine et l'emploi que l'on peut faire dans les arts de la copale et de la résine de dammara. La meilleure méthode de dissoudre la copale des Indes-Occidentales, et celle d'Afrique quand il s'agit de l'employer pour faire un vernis, est de la broyer en poudre fine dans un mortier de verre, et d'y ajouter 9 parties d'essence de térébenthine et 5 parties d'alcool anhydre, en remuant continuellement jusqu'à ce que tout soit dissous. On peut aussi se servir d'un vase d'étain : on introduit alors la dissolution dans un flacon qu'on bouche bien et on l'abandonne à elle-même pour clarifier la liqueur. Il arrive quelquefois que cette copale laisse un résidu insoluble considérable. M. *Giesecke* prétend que ce défaut ne provient que de ce qu'elle n'a pas été séchée suffisamment, et

(1) Archiv. der Pharm., XVIII, 186.

qu'on peut l'améliorer en l'exposant en poudre pendant quelques mois la douce chaleur d'un poêle ou du soleil. La cause de ce changemen provient peut-être plutôt de ce que les résines (δ et ε), qui résistent au solvants, se transforment peu à peu, par l'exposition à l'action de l'ai en résines (α, — β — et γ) qui sont plus solubles.

La copale des Indes-Orientales ne peut pas s'obtenir en dissolution d cette manière; elle partage la propriété des résines fossiles, de n se dissoudre qu'après avoir été préalablement fondue. Dans ce but on concasse en morceaux de la grosseur d'un pois, qu'on tâche de rend égaux autant que possible, on les humecte avec de l'essence de térében thine et on les échauffe légèrement au-dessus d'un feu modéré dans u vase de terre cuite ou de métal, mais en remuant continuellement jus qu'à ce que la masse soit bien fluide; on ajoute alors, en remuant sa cesse, 1/5 du poids de la copale de vernis d'huile de lin, et après sa pa faite réunion avec la copale 1 3/4 à 2 fois le poids de la copale d'huile d térébenthine chauffée préalablement.

Résine dammara. — La manière de faire du vernis de la résine dan mara est la suivante : on en dissout 3 à 3 1/2 parties dans 2 parties d'a cool anhydre et 4 parties d'essence de térébenthine.

On peut aussi, au lieu de ces proportions, se servir de 1 partie d'a cool et 5 parties de térébenthine, mais les premières donnent un ver plus dur. Il vaut mieux opérer la dissolution sans avoir recours à la ch leur, à moins qu'on ne veuille l'avoir immédiatement ou en très-gran quantité; alors une douce chaleur accélère l'opération. La meilleu marche à suivre dans ce cas est de dissoudre la résine dans une par d'huile de térébenthine à l'aide de la chaleur, et d'y ajouter ensuite reste et l'alcool.

Résines du benjoin. — M. *Van der Vliet* (1) a analysé les trois r sines renfermées dans le benjoin. Voici la méthode qu'il a suivie po les isoler : on fait bouillir le benjoin à plusieurs reprises avec du carb nate sodique qui dissout l'acide benzoïque et la résine (γ). On la et sèche la résine insoluble, et on la traite ensuite par l'éther qui en trait la résine (α) en laissant la résine (β) insoluble dans le résidu. C' le même procédé employé auparavant par M. *Unverdorben*.

En précipitant la dissolution alcaline et bouillante de la *rés gamma* par l'acide chlorhydrique, la plus grande partie de l'acide be zoïque reste en dissolution dans la liqueur que l'on sépare de la rési par décantation. On lave, sèche et pulvérise la résine précipitée, et la fait bouillir dans l'eau tant que celle-ci en extrait de l'acide benzoïq Il est nécessaire, pour atteindre ce but, de pulvériser et répéter l'éb lition plusieurs fois de suite. Quand cette résine est pure, elle fond

(1) Bull. des sc. phys. et nat. en Néerlande, I, 208.

+ 180°. Il a analysé ces résines dans le laboratoire de M. *Mulder* qui a lui-même répété les analyses. Je citerai les résultats de tous les deux :

	M. V.	D. V.	M. M.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	75,01	75,16	75,17	30	75,36
Hydrogène. . .	8,54	8,35	8,57	40	8,20
Oxygène. . .	16,45	16,49	16,26	5	16,44

= $C^{30} H^{40} O^{5}$. Son poids atomique est 3042,64. D'après l'expérience, 100 parties de la résine gamma saturent 45,55 d'oxyde plombique, ce qui correspond à un poids atomique de 3062,81. Comme la quantité d'hydrogène que fournit l'analyse est plus forte que le calcul ne la donne, sans cependant qu'il y ait un excès dans l'oxygène, il s'ensuit que le calcul ne saurait être parfaitement exact, car l'excès d'hydrogène qui provient de ce qu'on n'a pas éloigné entièrement l'humidité, suppose un excès huit fois plus considérable dans la quantité d'oxygène.

La *résine* (β) que l'on obtient dans le résidu après avoir extrait la résine (α) par l'éther, se dissout dans l'alcool bouillant à quelques impuretés mécaniques près; on filtre la dissolution qui abandonne par le refroidissement un corps résineux composé de la résine (α) combinée avec de la soude. On sépare cette dernière combinaison, et l'on obtient la résine (β) à l'état de pureté, après avoir éloigné l'alcool par l'évaporation.

Les analyses de cette résine présentent entre elles des écarts plus considérables comme preuve de la difficulté qu'il y a de l'obtenir parfaitement pure. Je rapporterai ici les analyses de M. *Van der Vliet* qui renferment les deux extrêmes, quant à l'hydrogène.

	M. V.	D. V.	M. M.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	72,15	71,50	72,77	40	72,24
Hydrogène. . .	6,24	6,75	6,88	44	6,48
Oxygène. . .	21,61	22,15	20,35	9	21,28

= $C^{40} H^{44} O^{9}$ correspondant au poids atomique 4231,949. Au moyen de la combinaison plombique il obtient des résultats variant entre 3877,7 et 4379,8. Toutes ces différences semblent provenir de la difficulté de préparer cette résine pure.

On obtient la *résine* (α) par l'évaporation de l'éther, mais il faut après la maintenir pendant quelque temps à une certaine chaleur, tant pour chasser les dernières traces d'éther que pour en séparer l'huile volatile du benjoin. Huit analyses de cette résine donnèrent des résultats oscillant autour des résultats du calcul.

	M. V. D. V.	M. M.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	72,96	72,77	70	73,56
Hydrogène. . .	7,25	6,88	84	7,20
Oxygène. . .	19,79	20,35	14	19,24

La plus faible quantité de carbone que M. *Van der Vliet* ait obtenue est 72,81 ; la plus élevée, 73,9 ; la plus faible d'hydrogène, 7,08 ; la plus élevée, 7,37. Les analyses de la combinaison plombique s'accordaient assez bien avec le calcul, en supposant que l'oxygène de l'oxyde plombique est 1/14 de l'oxygène de la résine. Le poids atomique calculé est 7274,589, celui déduit de l'expérience au moyen de l'analyse de la combinaison plombique est 7214,20.

M. *Van der Vliet* suppose cependant que la résine (α) n'est pas un oxyde organique unique, mais qu'elle est composée d'une combinaison chimique de la résine (6) avec la résine (γ), atome à atome, et que c'est cette combinaison qui constitue la résine du benjoin. Quand on fait bouillir cette résine suffisamment long-temps avec du carbonate potassique, la résine (α) se décompose de plus en plus, de sorte qu'à la fin l'éther n'en extrait plus, et l'on obtient une quantité d'autant plus considérable de résine (γ) dans la solution alcaline, et la résine (6) reste non dissoute.

Cette supposition se confirme du reste par la comparaison des formules de ces résines, car

1 atome de résine γ	= 30 C + 40 H + 5 O
1 atome de résine 6	= 40 C + 44 H + 9 O
donne 1 atome de résine α	= 70 C + 84 H + 14 O

On peut donc considérer la résine (α) comme une espèce d'acide double dans lequel l'un des acides a entièrement perdu sa capacité de saturation.

J'ai dit plus haut que la composition de la résine (γ) déduite du calcul ne s'accorde pas très-bien avec l'analyse. Comme cette résine est celle que l'on peut obtenir à l'état de pureté avec le plus de sûreté, il est important que le calcul s'accorde bien avec l'analyse. La manière suivante de la représenter conduit à une harmonie plus complète :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	75,01	30	75,057
Hydrogène	8,54	42	8,577
Oxygène.	16,45	5	16,366

$= C^{30} H^{42} O^{5}$, dont le poids atomique est 3055,206. Ce changement ne s'oppose point à la circonstance observée que la résine (α) se compose de 1 atome de chacune des deux autres résines ; car, selon toute probabilité, la résine (6) renferme 2 atomes d'hydrogène de moins que la formule de M. *Van der Vliet* ne lui suppose. Le calcul suivant met en évidence ce que je viens d'avancer.

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	72,15	40	72,46
Hydrogène.	6,24	42	6,21
Oxygène	21,61	9	21,33

La somme de ces deux formules recompose de nouveau la formule de la résine (α), bien que le nombre relatif des atomes de cette résine, qu'on a obtenus par l'analyse, ne fournisse qu'une bien faible preuve, car l'expérience donne des résultats variant d'une quantité d'hydrogène qui correspond à quelques atomes de cet élément de plus ou de moins. Les 9 atomes d'oxygène de la résine (б) semblent aussi indiquer avec assez de certitude que cette résine se compose de deux oxydes organiques. La difficulté qui existe de se procurer ces deux dernières résines à un état de pureté parfaite, mettra un obstacle de plus à surmonter pour acquérir une certitude entière sur ce sujet.

ÉLÉMI. — Dans le Rapport précédent, p. 467 (éd. s.), en traitant des expériences de M. *Hess* sur la partie cristallisable de la résine élémi, j'ai ajouté que M. *Rose* avait obtenu des résultats qui, d'un côté, cadraient avec ceux de M. *Hess*, et de l'autre en différaient sans que la cause en fût connue. M. *Rose* (1) a publié plus tard un Mémoire détaillé sur ce sujet, dans lequel il montre qu'une dissolution alcoolique de résine élémi parfaitement cristallisée, abandonnée à une évaporation très-lente, dépose, outre les cristaux ordinaires, une matière amorphe, résineuse et vitreuse, qui, à l'analyse, fournit moins de carbone et plus d'oxygène que la résine cristallisée, même lorsqu'elle a été séchée à + 100°, et malgré une quantité de cristaux différents dont on ne saurait la dépouiller, et qui occasionne des résultats si peu constants, on voyait cependant que lorsqu'on calculait la quantité de résine d'après la quantité de carbone obtenu, l'excès d'hydrogène et d'oxygène était dans le rapport de l'eau. M. *Rose* en conclut que, pendant l'évaporation lente, la résine cristallisable se combine chimiquement avec les éléments de l'eau, et que c'est le mélange variable de cet hydrate qui est la cause de la variabilité des résultats.

On n'a point examiné les propriétés caractéristiques qui distinguent la résine vitreuse de la résine cristallisable, ou bien s'il est possible de chasser l'eau à une température supérieure à + 100°. Les analyses de M. *Rose* donnèrent un peu plus d'hydrogène que la formule de M. *Hess* n'en suppose. $C^{40} H^{68} O$ est la formule de M. *Rose* qui renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que celle de M. *Hess*.

M. *Hess* (2) a appuyé l'exactitude de sa formule par trois analyses de M. *Marchand*, dans lesquelles les quantités d'hydrogène étaient 11,59, 11,60 et 11,61 p. 100 d'hydrogène. Le nombre déduit du calcul est 11,55. Il ajoute qu'il ne veut point contester l'existence de la cause que M. *Rose* attribue aux différences de ses analyses, mais que l'excès d'oxygène sus-mentionné que donnent les analyses de M. *Rose* peut aussi

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 61.
(2) Ibid., XLIX, 249.

bien provenir d'une perte due à une combustion incomplète du charbon, circonstance qu'il recommande à M. *Rose* de vérifier lui-même, avec la remarque qu'aucun lecteur *équitable* ne lui en voudra pour ce conseil. M. *Hess* s'est trompé à cet égard, car c'est justement le lecteur *équitable* qui désapprouve sérieusement des accusations non démontrées, même indirectes, lorsqu'elles attaquent les expériences d'un savant réputé pour son adresse et pour la manière consciencieuse dont il travaille.

Baumes natifs ; baume du Pérou. — Dans le Rapport précédent, p. 466 (éd. s.), j'ai attiré l'attention sur quelques expériences de M. *Frémy* sur le baume du Pérou et sur le baume de Tolu. Il a paru actuellement un Mémoire (1) plus détaillé sur ce sujet, dont je vais retracer les principaux résultats :

On dissout le baume du Pérou dans de l'alcool froid de 0,85 et on ajoute une dissolution alcoolique d'hydrate potassique tant qu'il se précipite un résinate potassique. La liqueur renferme alors en dissolution, outre un petit excès de potasse, du cinnamate potassique et de l'huile du baume du Pérou. Quand on ajoute de l'eau, la potasse et le cinnamate potassique persistent dans la dissolution, mais l'huile, qui est insoluble dans l'eau, gagne le fond du vase. M. *Frémy* la dépouille de la résine qu'elle entraîne, en la dissolvant dans de l'huile de naphte rectifiée, qu'il chasse d'abord par la chaleur, et ensuite en abandonnant l'huile pendant quelques jours dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il la redissout ensuite jusqu'à saturation dans de l'alcool froid, et expose cette dissolution pendant un temps convenable à un froid inférieur à 0°. Pendant cette opération, il se sépare de l'huile une matière sous forme cristalline qui est peu soluble dans l'alcool faible et froid. On décante la dissolution, et on précipite l'huile par l'eau ; il ne reste plus qu'à la sécher, car elle est aussi pure qu'on peut l'obtenir. M. *Frémy* a donné à cette huile le nom de *cinnaméine* vu sa propriété de produire de l'acide cinnamique quand on la traite par de l'hydrate potassique froid.

Cinnaméine. — La cinnaméine est liquide à la température ordinaire, presque inodore, douée d'une saveur âcre, subit une décomposition partielle par la distillation sèche, est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool faible, mais elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool anhydre et l'éther. Elle est plus pesante que l'eau et brûle avec une flamme fuligineuse. M. *Frémy* a été conduit par cinq analyses à la composition suivante :

	1	2	3	4	5	At.	Théorie.
Carbone . . .	78,70	79,2	79,5	78,88	78,7	54	78,60
Hydrogène. .	6,10	6,5	6,5	6,20	6,2	52	6,17
Oxygène . . .	15,20	14,5	14,2	14,92	15,1	8	15,23

(1) Ann. de ch. et de ph., LX, 180 ; et Ann. der Pharm., XXX, 324.

$= C^{54} H^{52} O^{8}$. Ces nombres atomiques sont trop élevés sans nécessité, mais M. *Frémy* les a choisi tels pour cadrer dans une série de formules auxquelles nous reviendrons plus bas. En attendant, M. *Mulder* (1) est arrivé à une formule beaucoup plus simple qui correspond à une composition comprise dans les résultats de M. *Frémy*, savoir :

	Atomes.	Théorie.
Carbone.	14	78,863
Hydrogène.	14	6,426
Oxygène.	2	14,711

$= C^{14} H^{14} O^{2}$, formule qui exprime la composition de l'essence d'amandes amères à 2 atomes d'hydrogène près.

Métamorphoses de la cinnaméine. 1° *Par le chlore.* La cinnaméine absorbe le chlore lentement, surtout si l'on ne facilite pas l'action par un surcroît de chaleur. Elle devient plus foncée, s'épaissit, et produit par la distillation du chlorure de benzoyle $= C^{14} H^{10} Cl^{6} + 2 C^{14} H^{10} O^{3}$, qui, en contact avec l'eau, se décompose en acide chlorhydrique et en acide benzoïque cristallisé. Cette transformation est une preuve frappante en faveur de l'exactitude de supposer 14 atomes de carbone dans la cinnaméine. Cependant, si $C^{14} H^{14} O^{2}$ était la véritable formule, il ne devrait pas se former de produits accessoires à côté du chlorure benzoylique par la réaction du chlore, en vertu de laquelle 4 atomes d'hydrogène devraient être enlevés et remplacés par 2 atomes de chlore.

On s'assura par l'analyse que l'acide ainsi obtenu était de l'acide benzoïque et non de l'acide cinnamique.

2° *Par l'acide sulfurique.* La cinnaméine se combine facilement avec l'acide sulfurique et produit un corps résineux que l'eau précipite de sa dissolution et qu'on peut purifier par l'ébullition. Il ressemble aux résines que le baume renferme toutes formées. Il a trouvé cette résine artificielle composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	71,3	54	72,4
Hydrogène.	6,5	60	6,5
Oxygène.	21,6	12	21,1

Elle renfermerait, par conséquent, 1 atome de cinnaméine, plus 4 atomes d'eau. Il est difficile de déterminer la valeur qu'il faut attribuer à cette formule ; mais l'on n'a point examiné si l'eau, par laquelle on précipite cette résine, retient quelque combinaison, ni si la résine analysée n'est point composée de deux ou plusieurs résines, ni enfin, si, comme les exemples ne manquent pas, la nouvelle combinaison renferme du soufre à peu près à la façon de la sulfobenzide. Voici, par conséquent,

(1) Bull. des sc. phys. et nat. en Néerlande, I, 229.

plusieurs questions qui doivent être résolues avant qu'on puisse considérer l'histoire de cette métamorphose comme terminée.

3° *Par l'acide nitrique.* La cinnaméine soumise à l'action de l'acide nitrique produit une grande quantité d'huile d'amandes amères, une matière jaune résineuse et un fort dégagement d'oxyde nitrique.

4° *Par le suroxyde plombique.* Le suroxyde plombique donne également lieu à de l'huile d'amandes amères. Ces deux réactions sont tout à fait en faveur de la formule de M. *Mulder*.

5° *Par l'hydrate potassique.* L'hydrate potassique décompose la cinnaméine de deux manières différentes : à froid, ces deux corps se réunissent peu à peu et produisent une matière savonneuse solide, tandis qu'à l'aide de la chaleur ils se combinent avec dégagement d'hydrogène. Voyons d'abord ce qui se passe sans avoir recours à la chaleur. Quand on mélange à froid la cinnaméine avec une dissolution concentrée d'hydrate potassique, elle commence bientôt après à s'épaissir, et au bout de vingt quatre heures elle est entrée en combinaison avec la potasse sous forme d'un savon doué d'une odeur agréable. Quand on le dissout dans l'eau, il se sépare une huile qui nage à la surface et que M. *Frémy* désigne sous le nom de *péruvine*.

Le sel potassique, dissous dans la liqueur, produit, quand on le traite à chaud par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, une grande quantité d'acide cinnamique qui cristallise pendant le refroidissement. Cet acide a été, du reste, reconnu par l'analyse, comme nous l'avons vu plus haut, p. 99.

Péruvine. — La *péruvine* est un liquide oléagineux, doué d'une odeur agréable ; elle se laisse distiller, elle est peu soluble dans l'eau, elle se mêle avec l'alcool et l'éther, et produit par l'acide nitrique, entre autres produits, de l'huile d'amandes amères. Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	79,6	18	79,9
Hydrogène. . . .	9,3	24	8,7
Oxygène.	11,1	2	11,4

L'analyse ne confirme point les résultats du calcul, car un excès de 0,6 p. 100 d'hydrogène est une faute qu'on ne commet pas. On ne peut pas trouver de formule qui répondrait parfaitement à l'analyse, mais la suivante s'en rapproche davantage.

	Atomes.	Théorie.
Carbone.	18	79,169
Hydrogène. . . .	28	9,333
Oxygène.	2	11,507

Aucune de ces formules néanmoins ne peut acquérir de la confiance avant que les analyses n'aient été répétées.

M. *Frémy* suppose que la métamorphose par l'hydrate potassique fait naître de 1 atome de cinnaméine, 2 atomes d'acide cinnamique et 1 atome de péruvine ; car

2 atomes d'acide cinnamique	$= 36\,C + 28\,H + 6\,O$
1 atome de péruvine	$= 18\,C + 24\,H + 2\,O$
donnant 1 atome de cinnaméine	$= 54\,C + 52\,H + 8\,O$

C'est probablement là-dessus que repose le nombre d'atomes si élevé qu'il attribue à la cinnaméine.

M. *Plantamour* (1) a découvert deux autres produits de la métamorphose qui avaient échappés à M. *Frémy*. J'ai déjà mentionné l'acide myroxylique que M. *Plantamour* a découvert dans la dissolution de l'acide cinnamique, provenant de la décomposition de la cinnaméine par la potasse caustique, et que l'on obtient en évaporant la dissolution acide dans laquelle l'acide cinnamique se précipite. L'autre produit est renfermé dans l'huile qui se sépare quand on reprend par l'eau le savon de cinnaméine et d'hydrate potassique. Cette huile se compose de deux huiles distinctes, dont l'une possède la même composition que la péruvine de M. *Frémy* et se confond avec elle, et dont l'autre, qui est plus volatile que la péruvine, est un éther, l'éther cinnamique.

M. *Plantamour* a soumis à la distillation la dissolution du produit obtenu, en traitant la cinnaméine par une solution alcoolique d'hydrate potassique. Au commencement de l'opération il passe un liquide oléagineux qui se rassemble au fond de l'eau qui passe simultanément à la distillation avec lui, et plus tard, quand la dissolution saline a acquis un plus grand degré de concentration, on obtient un liquide moins volatil et qui surnage sur l'eau qui distille avec lui. Pour séparer, du résidu dans la cornue, les dernières quantités de cette huile, il fallait ajouter de petites quantités d'eau à plusieurs reprises et continuer la distillation presque jusqu'à siccité chaque fois. Ce dernier produit est la péruvine, le premier est un éther. Il chercha par des distillations réitérées à séparer autant qu'il se pouvait l'éther de la péruvine, et enleva l'eau ensuite avec du chlorure calcique.

Cet éther partage en tous points les propriétés physiques du benzoate éthylique; il bout à 205°, et se décompose par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate potassique fort concentrée, d'un côté en alcool qui s'échappe, et de l'autre en cinnamate potassique qui reste dans le résidu. D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.. . . .	75,87	22	75,362
Hydrogène. . .	7,39	24	6,707
Oxygène. . . .	16,74	4	17,931

(1) Ann. der Pharm., XXX, 341.

Les différences que cette analyse présente avec le calcul sont de nature à pouvoir provenir d'une petite quantité de péruvine, dont il est presque impossible de séparer entièrement par la distillation l'ether cinnamique. En attendant, comme l'analyse se rapproche du résultat calculé, et que la décomposition qui produit la potasse met sa constitution hors de doute, on peut admettre que ce liquide représenterait à l'état de pureté parfaite le cinnamate éthylique, car

1 atome d'acide cinnamique	$= 18\,C + 14\,H + 3\,O$
1 atome d'oxyde éthylique	$= 4\,C + 10\,H + O$
donnant 1 atome de cinnamate éthylique	$= 22\,C + 24\,H + 4\,O$

La circonstance qu'il se forme dans cette réaction de l'oxyde éthylique, sans que ce dernier soit un produit de l'alcool, est digne de remarque, non pas parce que sa formation manque de probabilité, mais parce qu'on n'a pas observé un cas pareil auparavant. Tant qu'on ne connaît pas les quantités relatives d'acide cinnamique, d'acide myroxylique, de cinnamate éthylique et de péruvine qui résultent de la réaction de la potasse sur la cinnaméine, on ne pourra pas représenter la marche de la métamorphose par un tableau de formules, surtout puisqu'on ne peut pas déduire avec certitude par l'analyse les nombres relatifs d'atomes de la cinnaméine.

La métamorphose qu'éprouve la cinnaméine par l'hydrate potassique, avec le concours de l'ébullition, est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. M. *Frémy* suppose que dans cette réaction la péruvine se décompose aussi et de telle manière, que 1 atome d'eau et 1 atome de péruvine donnent naissance à 1 atome d'acide cinnamique et 12 atomes d'hydrogène (ou 14 d'après la dernière formule). Les expériences ne prouvent pas que cette réaction ait été déterminée en recueillant le gaz qui se dégage et en l'examinant, ni en estimant la quantité des vapeurs d'alcool qui faisaient partie des produits gazéiformes.

Métacinnaméine. — M. *Frémy* a désigné par *métacinnaméine* le corps qui se dépose dans une dissolution de cinnaméine dans l'alcool faible lorsqu'on l'expose à un froid inférieur à 0°. Il fond facilement, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et est parfaitement indifférent. Il se compose :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	81,9	18	82,1
Hydrogène. . .	6,0	16	5,9
Oxygène. . . .	12,1	2	12,0

$= C^{18}\,H^{16}\,O^2$. Ce corps est relativement à l'acide cinnamique ce que l'essence d'amandes amères est à l'acide benzoïque, et renferme 8 ou 10 atomes d'hydrogène de plus que la péruvine. Comme la péruvine, il se transforme par l'hydrate potassique en acide cinnamique avec dégage-

ment d'hydrogène, de même que l'essence d'amandes amères dans la même circonstance produit de l'hydrogène et de l'acide benzoïque.

La métacinnaméine se combine avec le chlore, et produit un corps qui probablement est à l'acide cinnamique ce que le chlorure benzoylique est à l'acide benzoïque; la quantité qu'on obtint de ce corps était trop minime pour pouvoir être soumise à l'analyse.

M. *Frémy* a aussi analysé la résine du baume du Pérou, et est arrivé à la même composition que pour la résine que l'acide sulfurique produit avec la cinnaméine, savoir : $C^{52} H^{60} O^{12}$. J'ai déja fait la remarque plus haut, que le nombre atomique de cette formule est trop élevé pour pouvoir envisager cette formule comme l'exact représentant d'un corps non mélangé. M. *Stolz* a montré du reste que la résine du baume du Pérou se compose de deux résines distinctes, dont l'une y entre pour 1/10 de la quantité de l'autre. En examinant cette résine de plus près, on pourra probablement, par les moyens ordinaires, la séparer en plusieurs autres. M. *Frémy* paraît ne pas avoir eu d'autre but en l'analysant que de montrer que la résinification que le baume éprouve avec le temps dépend d'une altération de la cinnaméine, qui se transforme en cette résine en s'assimilant les éléments de l'eau.

Baume de Tolu. — M. *Frémy* a répété les mêmes expériences sur le baume de Tolu. Il a trouvé qu'il renferme moins de cinnaméine et la même résine qui fournit à l'analyse 70,8 de carbone, 6,1 d'hydrogène et 23,1 d'oxygène; il déduisit de ces résultats la même formule que possède celle du baume du Pérou. Il ajoute qu'il a analysé la résine du benjoin après l'avoir purifiée d'après la méthode de M. *Unverdorben* (sans dire cependant quelle est la résine qu'il a analysée des trois résines que M. *Unverdorben* a séparé); il l'a trouvé composée de 71,2 de carbone, 6,5 d'hydrogène et 22,3 d'oxygène, résultats tout à fait analogues à ceux que donnent les résines du baume de Tolu et du baume du Pérou. En comparant ces résultats avec ceux de M. *Van der Vliet*, on voit qu'il a analysé la résine (6). Le beau et intéressant travail de M. *Frémy* sur ces deux baumes offre donc plusieurs points sur lesquels il nous faut un éclaircissement avant de pouvoir dire qu'il ait donné l'histoire complète de ces deux produits de la nature.

Styrax liquide. — M. *Édouard Simon* (1) a examiné le styrax liquide. Il soumit à la distillation 20 livres de styrax avec 14 livres de carbonate sodique et 70 litres d'eau, et obtint 5 onces d'une huile volatile qu'il appelle *styrole*. Elle est limpide et incolore; elle rappelle l'odeur du styrax et en même temps de la naphtaline. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, et se compose, d'après les analyses de M. *Marchand*, de 92,46 de carbone et 7,54 d'hydrogène, ce qui correspond à un nombre

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 265.

égal d'atomes de carbone et d'hydrogène Quand on l'expose à l'air, elle se transforme peu à peu en un corps gélatineux, transparent et visqueux qui n'est pas volatil, et dont on peut séparer par la distillation la partie de l'huile qui n'a pas encore éprouvé d'altération. Il désigne ce corps par le nom d'*oxyde styrolique.* Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et se dissout en très-petite quantité dans l'essence de térébenthine.

Oxyde styrolique. — Quand on soumet la styrole avec précaution à l'action de l'acide nitrique, elle se transforme en une masse résineuse dont on peut décanter la liqueur acide et laver le résidu avec de l'eau. En soumettant ensuite cette résine à la distillation avec de l'eau, il passe dans le récipient une huile volatile qui possède une forte odeur de cannelle, qui a une saveur brûlante au plus haut degré, de sorte qu'elle produit une inflammation sur la peau comme l'huile de moutarde. Cette huile cristallise dans le récipient, et l'on peut facilement séparer les cristaux de l'eau qui n'en retient qu'une très faible quantité à l'état de dissolution. En reprenant ces cristaux par l'alcool, on les obtient par l'évaporation en tables d'une grande beauté qui appartiennent au système monoclinique. M. *Simon* désigne ces cristaux par le nom de *nitrostyrole.* Les produits accessoires de la réaction de l'acide nitrique sont de l'acide benzoïque (probablement de l'acide nitrobenzoïque) et de l'acide cyanhydrique.

Dans l'appareil où l'on a distillé la styrole, il se trouve une dissolution de cinnamate sodique dans l'eau et une grande quantité de résine insoluble dans la liqueur.

Styracine. — On sépare la liqueur de la résine, on lave et sèche cette dernière, puis on la reduit en poudre fine, on la dissout dans 18 à 20 parties d'alcool bouillant de 0,825 PS et on filtre pour la débarrasser des impuretés étrangères. On recueille ensuite par la distillation les 2/3 de l'alcool, et on expose le résidu à un endroit froid où il ne tarde pas à déposer la styracine que M. *Bonastre* a decouverte et décrite avant lui sous la forme de grains cristallins. On décante la solution de résine surnageante, on exprime et lave la styracine avec de l'alcool froid jusqu'à ce que ce dernier ait enlevé toute la résine et que la styracine soit devenue blanche. On reprend alors le résidu par 6 à 8 fois son poids d'ether qui laisse une petite quantité d'une combinaison sodique insoluble. On obtient la styracine pure après avoir distillé l'éther. Sa dissolution dans l'alcool la dépose en écailles cristallines fines et légères. Elle est incolore, sans odeur ni saveur, mais elle laisse sur la langue la sensation brûlante. Elle fond à 50°. Elle est presque insoluble dans l'eau; elle y fond quand la température s'élève assez, mais ne prend pas de forme cristaline par le refroidissement. Elle se dissout dans 3 parties d'alcool bouillant et dans 20 à 22 parties d'alcool froid de 0,825 PS. Trois parties d'ether froid suffisent pour la dissoudre. La styracine

se combine avec les acides, il paraît même qu'elle forme un acide sulfostyracique. Quand on dissout ensemble dans de l'alcool chaud de la styracine et de l'acide cinnamique, ils produisent par leur réunion un corps cristallisé moins soluble que les deux composés qui concourent à sa formation. La styracine se compose apparemment de 84,47 de carbone, 6,52 d'hydrogène et 9,21 d'oxygène, ce qui correspond à la formule $C^{24} H^{22} O^{2}$. Les détails de l'analyse n'ont pas été publiés.

Métamorphoses de la styracine. Avec l'*acide nitrique* elle produit de l'huile d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique, et avec l'acide sulfurique et le bichromate potassique elle produit de l'huile d'amandes amères. Quand on la distille sur de l'hydrate calcique, elle produit une huile volatile analogue à la benzine et à la cinnamomine quant à sa composition, mais qui en diffère totalement par ses propriétés. Distillée avec de l'hydrate sodique, elle produit une huile volatile pesante, et laisse dans la cornue du cinnamate sodique et une combinaison de résine et de soude. Il a appelé l'huile volatile *styracone*. On peut aussi l'obtenir directement en distillant avec de l'hydrate sodique la masse résineuse qui compose le résidu après la distillation de la styrole. La styracone est plus pesante que l'eau et possède une odeur qui rappelle à la fois la cannelle, la rose et l'essence d'amandes amères. Elle bout à 220° (il n'est pas dit si ce sont des degrés centigrades ou Réaumur.) Elle est soluble dans 90 à 100 parties d'eau froide et dans 50 parties d'eau bouillante; le sel marin la précipite de ces dissolutions.

L'acide cinnamique qu'on obtient par la décomposition de la styracine par les alcalis, se présente en grands et beaux cristaux d'une forme différente, mais alliée à celle de l'acide cinnamique qu'on obtient en traitant directement le styrax par le carbonate sodique. Ils possèdent l'un et l'autre la même composition.

Principes colorants; chélidoxanthine. — M. *Probst* (1) a extrait du chelidonium majus un pigment jaune auquel il a donné le nom de chelidoxanthine. On l'obtient en faisant bouillir dans l'eau pure les racines traitées préalablement par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique pour en extraire les bases végétales et bien lavées ensuite pour enlever tout l'acide. On remue pendant l'ébullition et l'on ajoute de la nouvelle eau tant qu'elle se colore en jaune. On précipite ensuite la décoction par un excès d'acétate plombique, on filtre et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Le sulfure plombique qui se précipite entraîne avec lui le pigment : on le lave d'abord à l'eau froide, puis on en extrait le pigment avec de l'eau bouillante tant que celle-ci se colore. On évapore la dissolution jaune à

(1) Ann. der Pharm., xxix, 128.

siccité, on réduit le résidu en poudre fine, et on traite cette dernière d'abord par de l'ammoniaque caustique, puis par de l'éther qui enlèvent tous deux des substances étrangères. On reprend le résidu avec une grande quantité d'alcool anhydre qui se charge de la chélidoxanthine et qui laisse une matière brune soluble dans l'alcool hydraté. On retire l'alcool employé par la distillation, et l'on traite le résidu à froid successivement par de l'acide sulfurique étendu, par de l'ammoniaque, et enfin par l'éther; le résidu insoluble qu'on obtient après ces différentes opérations est le principe colorant pur. Il se présente sous forme d'une masse jaune, cassante, facile à réduire en poudre, douée d'une saveur amère, peu soluble dans l'eau et mieux soluble dans l'alcool, d'où il se dépose par l'évaporation spontanée sous forme d'une croûte cristalline. Il est plus soluble dans l'alcool hydraté que dans l'alcool anhydre; il est insoluble dans l'éther. Les dissolutions sont d'un jaune intense; il ne faut que très-peu du pigment pour communiquer une couleur très-prononcée. Il est inaltérable dans les acides et dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur brun-jaunâtre et ne l'abandonne plus ni par l'eau, ni par l'ammoniaque. La chelidoxanthine est précipitée de sa dissolution dans l'eau par l'acide tannique (1). Une dissolution d'hydrate potassique, quelque concentrée qu'elle soit, ne la dissout pas en plus grande quantité que l'eau.

On peut aussi la préparer directement au moyen du suc exprimé de la plante, auquel on fait subir un bouillon qu'on filtre et qu'on traite ensuite par l'acétate plombique comme il a été dit.

M. *Probst* (2) trouva dans les fleurs de glaucium loteum un autre pigment jaune qui possédait à peu prés tous les caractéres du xanthophylle.

Pétales colorées dans l'éther et dans l'huile de térébenthine. — M. *Hünefeld* (3) a montré que lorsqu'on plonge des pétales colorées de différentes fleurs dans de l'éther, ce dernier chasse le suc de ces pétales, qui gagne le fond de l'éther et s'y rassemble sous forme d'un liquide coloré. Quand on le retire tout de suite et qu'on le fait sécher rapidement, la couleur se conserve, mais le plus souvent elle pâlit lorsqu'on laisse la liqueur colorée sous l'éther. L'huile de térébenthine chasse le suc de la fleur de la même manière, mais elle détruit la couleur, de sorte qu'on ne la retrouve ni dans l'huile, ni dans l'eau. Quand les fleurs ont été séchées préalablement, elles conservent leur couleur dans l'huile de térébenthine anhydre.

(1) Il est singulier que cette propriété n'ait pas été mise en usage pour l'obtenir à l'état de pureté, au lieu du procédé si long et si difficultueux qui a été suivi.

(2) Ann. der Pharm., XXXI, 257.

(3) Journ. für pract. Chemie, XVI, 85.

PIGMENT ROUGE DE PEGANUM HARMALA. — L'attention vient de se diriger sur un végétal de la Crimée, le peganum harmala (1), qui renferme une couleur rouge qu'on peut fixer sur les étoffes sans mordant, et qui est très-durable. Les propriétés chimiques de ce principe colorant n'ont encore été soumises à aucune investigation de la part des chimistes.

RHÉINE. — M. *Dulk* (2) a décrit une méthode pour isoler le principe jaune et nauséabonde de la rhubarbe, de manière qu'il n'éprouve aucune altération, ce qu'il affirme avoir eu lieu lorsqu'on le retirait au moyen de l'acide nitrique; il avait bien la couleur, mais ni le goût, ni l'odeur de la rhubarbe.

M. *Dulk* secoue de la rhubarbe râpée avec de l'ammoniaque étendue de 4 parties d'eau. La liqueur devient rouge de sang et s'épaissit; on la filtre à travers de la toile, et on la fait digérer ensuite dans une capsule ouverte avec du carbonate barytique, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. La dissolution qui colorait les sels ferriques en vert, en vertu du tannin qu'elle renfermait avant le traitement avec la baryte, ne montre plus cette réaction après le traitement. Elle traverse actuellement le filtre avec facilité et a perdu sa viscosité. On précipite la baryte, qui remplace l'ammoniaque, par de l'acide hydrofluosilicique, puis on évapore à siccité la dissolution filtrée, et l'on reprend la masse sèche par de l'alcool de 0,802 PS, saturé préalablement par du gaz ammoniac; les matières végétales dans l'alcool restent dans le résidu. On sépare l'alcool et l'ammoniaque par l'évaporation au bain-marie; on dissout le résidu dans l'eau, et la poudre jaune inaltérée, qui ne se dissout pas, doit être traitée par l'ammoniaque étendue, pour en extraire la partie qui aurait pu perdre son ammoniaque par l'évaporation. Le résidu qu'on obtient alors est la masse jaune altérée que *Geiger* et M. *Brandes* ont appelé rhéine, et qui, relativement à la rhéine non modifiée, est ce que l'apothème d'un extrait est à la matière extractive.

En traitant la dissolution par le sous-acétate plombique, on obtient un précipité rouge comme la laque de Florence, qu'on lave avec de l'eau ammoniacale, qu'on exprime, qu'on sèche, qu'on pulvérise et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré en le mettant en suspension dans de l'alcool à 0,82 PS. On filtre la dissolution, et on l'évapore sur l'acide sulfurique; on obtient un résidu jaune-rougeâtre et cristallin qui est le principe caractéristique de la rhubarbe; c'est celui que M. *Dulk* désigne par *rhéine*. La rhéine se présente sous forme d'une masse jaune-rougeâtre qui attire avec rapidité l'humidité de l'air et devient extractiforme; elle possède alors, et surtout quand on la chauffe, l'odeur de la racine et absolument le même goût. Quand on la

(1) Journ. für pr. Chemie, XVI, p. 81.
(2) Archiv. der Pharm., XVII, 26.

soumet à une douce chaleur, elle fond d'abord, dégage ensuite une fumée jaune qui remplit la salle d'une odeur de rhubarbe pénétrante ; enfin elle s'enflamme et brûle avec une flamme lumineuse en laissant un résidu de charbon qui finit aussi par disparaître sans laisser de traces après lui. La rhéine est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et produit des dissolutions qui rougissent le tournesol. Elle se dissout surtout en grande abondance dans de l'alcool de 0,833 à 0,84. Ces dissolutions sont jaunes; cependant une dissolution sursaturée, dans l'alcool, est jaune-rouge. L'acide nitrique concentré la dissout, et produit une dissolution trouble qui précipite par l'eau l'apothème jaune qui possédait auparavant le nom de rhéine. Avec l'acide sulfurique, elle fournit une dissolution rouge-jaunâtre dans laquelle l'eau produit un précipité jaune. Elle se combine avec les alcalis et les bases salifiables, et donne naissance à des combinaisons salines. Elle possède donc les propriétés d'un acide, circonstance qui parle en faveur du nom d'*acide rhubarbarique* que M. *Brandes* lui avait donné; M. *Dulk* préfère le nom de rhéine, parce qu'elle se rapproche davantage, par ses caractères, des matières extractives.

On voit que tous ceux qui se sont occupé de la racine de rhubarbe avant M. *Dulk* ont obtenu le même corps, quoique peut-être en quantité moins considerable; et, selon moi, il n'est point décidé que cette dernière méthode le livre à l'état de pureté parfaite.

MM. *Brandes* et *Leber* (1) ont soumis la rhéine à l'analyse. Ils trouvèrent que la combinaison de la rhéine avec la baryte, qu'on obtient en traitant la combinaison ammoniacale par le chlorure barytique, est une gelée rouge-brunâtre-foncé, imparfaitement insoluble dans l'eau, et qui renferme 83,437 de rhéine sur 16,563 de baryte, correspondant au poids atomique 4820,57. Ils n'ont point ajouté à quelle température ils avaient séché la combinaison, et la baryte a été determinée par le carbonate et non par le sulfate.

Voici les résultats de l'analyse :

	Rhéine libre.		Combinaison barytique.	Atomes.	Théorie.
Carbone . . .	55,472	54,680	54,449	33	55,591
Hydrogène . .	4,698	4,494	5,130	38	4,927
Oxygène . . .	39,830	40,826	40,420	19	39,482

D'après cette analyse, le poids atomique est 4812,333. Quelque concordants que soient les résultats, le nombre si élevé d'atomes d'oxygène est bien peu probable, même en retranchant les éléments d'un atome d'eau.

Tournesol. — M. *Vogel* (2) a tâché de prouver que la réduction

(1) Archiv. der Pharm., XVIII, p. 42.

(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 311.

lente qu'éprouve une infusion de tournesol en vase clos, en vertu de laquelle elle prend une couleur brun-jaunâtre, qui repasse de nouveau au bleu par l'ebullition ou par la simple exposition à l'air, provient de ce que le sulfate potassique renfermé dans ce pigment est peu à peu ramené à l'état de sulfure potassique par l'influence des matières organiques, et que c'est le sulfure potassique qui, à son tour, réduit la couleur bleue au brun; car une trace très-minime d'hydrogène sulfuré opère la même réduction dans un flacon fermé après vingt-quatre heures, et ne peut plus être découverte par l'odeur. La couleur bleue du delphinium n'éprouve pas la même réduction.

M. *Kane* (1) a observé que le tournesol renferme trois acides qui sont rouges et qui deviennent bleus quand on les sature avec un alcali. L'un de ces acides, qu'il appelle *acide litmique*, est soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; les deux autres sont très-solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau, et peuvent être séparés l'un de l'autre par l'éther qui ne dissout que l'un des deux. Il désigne l'acide insoluble dans l'éther par *acide litmylique*, et par *acide érythroléique* celui qui s'y dissout. Le premier renferme un degré d'oxydation supérieur du même radical qui se trouve dans le dernier. L'acide litmique ne renferme que la moitié d'hydrogène que contient les deux autres, et cet hydrogène manquant est remplacé par de l'oxygène. Il se combine avec l'eau, les bases oxydées, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré et le sulfure plombique. Quand on soumet son sel de chaux à la distillation, il se dégage des vapeurs rutilantes qui se condensent en écailles éclatantes vert-rougeâtre qu'il distingue par le nom d'*atmérythrine*. Ces données, dont le but paraît être de prendre date parmi les découvertes, ne sont accompagnées d'aucun détail, et nous laissent, sous ce rapport, dans l'attente d'un travail plus complet.

Indigo. — Plusieurs recherches ont été dirigées sur l'extraction de l'indigo du polygonum tinctorium que l'on commence maintenant à cultiver en France. MM. *Baudrimont* (2), *Jaume de Saint-Hilaire* (3) et *Colin* (4) ont montré que la feuille de cette plante renferme 2 p. 100 d'indigo qu'on retire le plus avantageusement en soumettant les feuilles à une infusion dans l'eau bouillante, ou bien, d'après M. *Colin*, en les chauffant dans l'eau peu à peu jusqu'à + 65° : renouvelant cette opération deux à trois fois, ajoutant ensuite une petite quantité d'acide sulfurique et abandonnant la liqueur à elle-même de manière à ce que l'air ait un libre accès à une grande surface. L'indigo se précipite peu à peu par

(1) Comptes-rendus, 2ᵉ sem. 1839, p. 656.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 180.
(3) Ibid., 184.
(4) Comptes-rendus, 2ᵉ sem. 1839, p. 774.

l'influence de l'air. Quand on empêche le contact de l'air, il ne se précipite point de bleu. Cette circonstance leur a fait admettre, ce qui est très-probable, que la plante renferme l'indigo à l'état incolore. M. *Robiquet* (1) a essayé de prouver le contraire. Il traita 4 livres de feuilles fraîches par 12 litres d'éther dans un appareil de déplacement, et obtint une liqueur bleue qui déposa un peu d'indigo sous forme cristalline. Après la distillation de l'éther, jusqu'à environ 1/20, il se déposa encore de l'indigo, en tout, 1 gramme environ. Cette expérience montre seulement ce que l'on savait auparavant, savoir que l'éther renferme beaucoup d'air atmosphérique aux dépens duquel l'indigo bleu peut se former.

M. *Vogel* (2) a remarqué que l'éther, et mieux encore l'aldéhyde, fait passer l'acide sulfindigotique au jaune, et qu'on ne peut plus lui rendre ensuite sa couleur bleue. J'ai aussi observé moi-même ce phénomène. C'est en effet la meilleure méthode pour transformer l'acide bleu en acide sulfoflavique, et elle entraîne une véritable métamorphose sur l'indigo soluble, qu'on peut néanmoins produire de plusieurs autres manières.

M. *Fritsche* (3) a observé que, lorsqu'on décompose l'indigo par l'acide nitrique dans un appareil distillatoire, il passe dans le récipient, conjointement avec de l'eau acidifiée, une petite quantité d'une huile volatile qui ne tarde pas à se figer en présentant des cristaux aciculaires jaune de soufre. Elle est douée d'une odeur suave et d'une saveur douceâtre et aromatique. Elle est très-fusible et supporte une nouvelle distillation sans se décomposer. Elle est assez soluble dans l'eau, surtout dans l'eau chaude, et produit une dissolution qui rougit le tournesol. Elle produit, avec l'hydrate potassique, une combinaison cristalline jaune, très-soluble dans l'eau, et qui cristallise par l'évaporation. Elle se combine aussi avec l'ammoniaque, et produit, après l'évaporation, un corps cristallisé jaune. Il ne lui a donné aucun nom jusqu'à présent.

M. *Erdmann* (4) a entrepris un travail sur la composition de l'indigo et sur ses métamorphoses par le chlore. D'après ses analyses, l'indigo se compose de :

	Trouvé.			Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	73,40	73,80	73,90	32	73,840
Hydrogène. .	3,90	3,90	3,83	20	3,870
Azote	10,57	13,63	20,27	4	10,978
Oxygène. . .	10,13	9,65		3	9,303

$= C^{32} H^{20} N^4 + 3O$; son poids atomique est 5224,884.

(1) Comptes-rendus, 2ᵉ sem. 1839, p. 191.

(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 315.

(3) Ibid., p. 508.

(4) Tiré d'une correspondance particulière à laquelle était jointe une collection

On sait que M. *Dumas* a analysé plusieurs fois l'indigo et qu'il lui a donné les formules $C^{45} H^{30} N^6 O^6$, $C^{22} H^{16} N^3 O^3$, et enfin (Rapport de 1837, p. 273, éd. s.) $C^{16} H^{10} N^2 O^2$, avec un poids atomique de 1622,44. En comparant les analyses de M. *Dumas* et de M. *Erdmann*, on voit qu'elles s'accordent assez bien quant à l'hydrogène et à l'azote, mais elles diffèrent fortement quant au carbone. M. *Dumas* trouva entre 71,94 et 73 p. 100 de carbone; sa dernière formule suppose 73,567 p. 100 de carbone. La quantité de carbone que les analyses ont fournie à M. *Erdmann* dépasse celle de M. *Dumas* de 2,4 et 2,9 p. 100.

D'après ma propre expérience, il n'existe pas de corps qui soit à comparer à l'indigo, quant à la difficulté de l'obtenir à l'état de pureté. Il est accompagné de plusieurs substances, probablement de produits des métamorphoses de la même substance végétale qui produit la couleur bleue, et qui possèdent plusieurs propriétés chimiques analogues. Se sert-on de la sublimation pour les séparer, on obtient des produits de la distillation sèche qui ne sont pas plus faciles à séparer, et dont la présence influe tellement sur les résultats de l'analyse, que l'on ne peut pas avec certitude en déduire la formule qui exprime la véritable composition de l'indigo.

Avant la publication de la dernière édition allemande de mon Traité de chimie, j'avais commencé un travail dans lequel je me proposais de déterminer le poids atomique de l'indigo et d'étudier ses nombreuses métamorphoses. J'essayai donc, pour commencer, à déterminer le poids atomique des acides sulfindigotiques. Ces combinaisons renferment 1 atome d'acide sulfurique hydraté, 1 atome de bleu d'indigo, et 1 atome d'acide sulfurique anhydre, de telle façon que ce dernier est privé de sa capacité de saturation. Si donc on retranche 2 atomes d'acide sulfurique du poids atomique de l'acide bleu, la différence devrait représenter le poids atomique de l'indigo. J'ai sacrifié plusieurs mois à ces expériences sans avoir pu, deux fois de suite, avec des substances provenant de préparations différentes, obtenir des nombres qui vinssent confirmer les précédents. Je vais citer ici quelques résultats numériques pour donner un exemple des différences. J'ai fait usage, pour ces analyses, de sels argentiques et de sels barytiques.

1° L'acide bleu, dont les combinaisons salines sont insolubles dans l'alcool, et qui est précipité de sa dissolution dans l'eau par l'acétate potassique, donna, au moyen du sel argentique pour le poids atomique de l'acide, 2094,1 et 2015,2, au moyen du sel barytique, 1960,21, 2010,72 et 2356,8.

de ces combinaisons intéressantes. On en trouve un rapport imprimé dans le cahier de janvier 1840 des Annales de chimie et de pharmacie de MM. *Wœhler* et *Liebig*, p. 129, dans lequel l'auteur énonce, en termes généraux, que ses analyses se rapprochent assez de la formule de M. *Dumas*.

2° L'acide dont les sels se dissolvent dans l'alcool, et ne produisent pas de précipité par l'acétate ou le sulfate potassique, donna, par l'analyse du sel barytique, pour le poids atomique de l'acide, 2618,96, 2775,26, 2886,0, 3052,3 et 3356,62.

Les sels rouges, ou les sulfophénicates fournirent des poids atomiques encore plus élevés, et, comme on y a toujours trouvé une petite quantité de fer, les résultats méritent encore moins de confiance.

En retranchant 1003,2, ou le poids de 2 atomes d'acide sulfurique, des poids atomiques précédents, on obtient un nombre qui se rapproche du poids atomique proposé par M. *Dumas,* et qui ne s'accorde nullement avec ceux qui résultent de l'analyse de M. *Erdmann.* Il est de toute nécessité d'arriver à la découverte de la vérité à cet égard, car les poids atomiques déduits simplement par le calcul des résultats numériques de l'analyse n'inspirent aucune confiance et conduisent à des erreurs.

Dans ce qui suit, je vais rapporter les recherches de M. *Erdmann* en ses propres termes.

Le bleu d'indigo, soumis à l'action du chlore, fournit plusieurs produits intéressants.

1° *Chlorindoptène* (nom tiré de chlore, indigo et πτηνος, volatil). Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient du bleu d'indigo en suspension, et que l'on continue cette opération jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu, on obtient une masse jaune qui, soumise à la distillation, produit une substance volatile qui passe avec les vapeurs d'eau et qui se dépose sous forme d'écailles cristallisées et blanches. Elle ressemble aux stéaroptènes. On peut la sublimer seule, mais non sans déterminer une décomposition partielle. Elle est un peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Le nitrate argentique ne trouble pas sa dissolution à froid; mais, quand on chauffe le mélange, il se dépose de l'argent métallique. Elle produit avec la potasse une combinaison cristallisable. On peut représenter sa composition par $C^8 H^4 Cl^4 O$. ($C^8 H^4 O^3 + 2 C^8 H^4 Cl^6$?)

En décantant la liqueur qui a servi à la distillation du chlorindoptène, pendant qu'elle est bouillante, elle dépose par le refroidissement une poudre cristalline rouge-jaunâtre. On peut s'en procurer une nouvelle portion en faisant bouillir le résidu insoluble de la distillation avec de l'eau, qu'on renouvelle tant qu'elle dépose des cristaux par le refroidissement. Après cette ébullition prolongée, il reste un résidu noir et résineux qui n'a pas été examiné. La dissolution qui dépose cette poudre cristalline jaunâtre renferme du sel ammoniac.

En redissolvant cette poudre dans de l'alcool bouillant, elle se dépose par le refroidissement en prismes oranges, qui présentent tous la même forme sous le microscope. Ces cristaux renferment cependant deux com-

binaisons différentes, dont l'une contient deux fois autant de chlore que l'autre, mais du reste les mêmes éléments. On peut les séparer en mettant à profit leur différent degré de solubilité dans l'alcool : celle qui renferme le moins de chlore cristallise la première; puis vient celle qui renferme le plus de chlore. Quand on opère sur des quantités un peu considérables, on peut réussir, par des cristallisations répétées, à obtenir une certaine quantité de chacune d'elles à l'état de pureté. Elles se composent du même corps organique, combiné avec 1 et 2 équivalents de chlore. La première a reçu le nom de *chlorisatine* (de isatis, le nom générique de la plante, et la seconde celui de *bichlorisatine*.

La *chlorisatine* cristallise en prismes oranges à quatre pans ou en écailles brillantes. Elle est, pour ainsi dire, insoluble dans l'eau froide. Elle éprouve une décomposition partielle par la sublimation. Elle est sans réaction sur les couleurs végétales et ne précipite pas les sels argentiques. Elle se compose de $C^{16} H^{8} N^{2} Cl^{2} O^{5}$.

Une dissolution froide d'hydrate potassique la dissout avec une couleur rouge-foncé : en chauffant, elle devient jaune, sans dégager d'ammoniaque, et dépose, par le refroidissement, des écailles jaunes et brillantes d'un sel potassique qui renferme un nouvel acide désigné par *acide chlorisatique*. La composition de cet acide a été déterminée par les analyses des combinaisons barytique et argentique : il renferme $C^{16} H^{10} N^{2} Cl^{2} O^{4}$, c'est-à-dire 1 atome de chlorisatine et 1 atome d'eau. Le sel argentique renferme 53,5 p. 100 d'oxyde argentique, et le sel barytique 28,8 p. 100 de baryte. On ne peut pas obtenir l'acide à l'état isolé. Quand on sature la base par un autre acide, la chlorisatine se sépare, au bout de peu de temps, de l'atome d'eau avec lequel elle était combiné.

Le *sel potassique* est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et possède un goût amer : il ne renferme pas d'eau et peut être représenté par $KO + C^{16} H^{10} N^{2} Cl^{2} O^{4}$.

L'acide acétique ne le décompose pas. Quand on le chauffe, il brûle comme s'il renfermait un des acides du chlore ou de l'azote. Le sel barytique renferme 1 ou 5 atomes d'eau de cristallisation : on peut l'obtenir sous ces deux formes. Le précipité du sel plombique est orange au premier moment; mais peu à peu il se rassemble en une poudre cristalline d'une belle couleur écarlate : il renferme sous cet état 2 atomes d'eau de cristallisation, qu'il perd à + 160°, et devient rouge-brique. Le précipité du sel cuivrique est jaune-brunâtre, mais il devient plus tard rouge de sang. Le passage d'une couleur dans l'autre s'effectue plus rapidement quand on le précipite par le sulfate cuivrique que lorsqu'on se sert d'acétate.

La *bichlorisatine* ressemble à la chlorisatine de telle façon qu'on ne peut pas les distinguer à la simple vue; néanmoins, quand on les compare l'une à côté de l'autre, lorsqu'elles sont pures, on remarque que la

bichlorisatine possède une couleur plus claire. Cette dernière est plus soluble dans l'eau et l'alcool que la chlorisatine : elle se compose de $C^{16} H^{8} N^{2} Cl^{4} O^{5}$, et renferme, par conséquent, un équivalent de chlore de plus que la précédente.

Elle se combine avec la potasse, comme la précédente, et forme le *bichlorisatate potassique*, qui est beaucoup plus soluble et plus difficile à obtenir cristallisé que le chlorisatate potassique. Il déflagre aussi quand on le chauffe. Il cristallise en paillettes jaune-clair, qui renferment 2 atomes d'eau de cristallisation, qu'on peut chasser à 150°. L'acide chlorhydrique précipite de la dissolution de ce sel de l'acide bichlorisatique, qui est si soluble dans l'eau qu'on peut à peine le laver. La dissolution est jaune. Quand on sèche l'acide précipité sous le vide, on peut le conserver; mais si on le chauffe à 100°, il redevient orange et se décompose en eau et bichlorisatine. Cette décomposition s'effectue déjà sous l'eau à + 60°.

Le *sel barytique* cristallise en prismes jaune-d'or, avec 2 atomes d'eau, qu'il perd à une température plus élevée que le sel potassique.

Le *sel plombique* est jaune et floconneux; il ne se rassemble pas en grains et ne devient pas rouge comme le chlorisatate, réaction qui sert à distinguer ces deux acides.

Le sel cuivrique a, au premier moment, une couleur jaune-sale, comme l'hydrate ferrique; plus tard il devient jaune-verdâtre, et présente, vu sous le microscope, un tissu cristallin qui se transforme bientôt en grains irréguliers rouge-carmin. Sous ce dernier état il est anhydre.

Lorsqu'on traite la chlorisatine ou la bichlorisatine par du sulfhydrate ammonique étendu, elles entrent en dissolution, et, lorsqu'on expose cette dissolution à une douce chaleur, il se précipite dans le premier cas un corps blanc et, dans le second cas, un corps bleu-jaunâtre ou rose. Ces précipités renferment 2 atomes d'hydrogène de plus que la chlorisatine ou la bichlorisatine, savoir : $C^{16} H^{10} N^{2} O^{5}$, combinés avec 2 et avec 4 atomes de chlore. Ces corps possèdent une telle affinité pour l'hydrogène que, lorsqu'on les dissout dans l'alcool et qu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution, les nouvelles combinaisons se forment aux dépens de l'hydrogène sulfuré et se précipitent mélangées avec le soufre qu'elles mettent en liberté. Ces nouveaux composés ont été designés par *chlorisatyde* et *bichlorisatyde*. Ils se combinent avec la potasse et produisent des sels potassiques à acides nouveaux, qu'on peut isoler par l'acide chlorhydrique sous forme de précipités blancs pulvérulents.

Quant on soumet la chlorisatine et la bichlorisatine en suspension dans l'alcool à l'action du chlore, il se forme des composés volatils qui, en se combinant avec les alcalis, fournissent des sels qui jouissent des

couleurs les plus brillantes. Leur composition n'a pas encore été déterminée d'une manière satisfaisante.

Le bleu d'indigo éprouve des métamorphoses analogues sous l'influence du brôme : on obtient ainsi le bromindoptène, la bromisatine, la bibromisatine, avec leurs acides; la bromisatyde et la bibromisatyde avec leurs acides. Ces combinaisons possèdent exactement les mêmes propriétés que les combinaisons de chlore correspondantes.

Substances propres de divers végétaux; amygdaline. — M. *Bette* (1) a proposé la méthode suivante pour préparer l'amygdaline en grand. On concasse grossièrement 6 livres d'amandes amères et on en exprime l'huile sans les chauffer préalablement; on broie le gâteau une seconde fois, et on le presse de nouveau : l'huile obtenue monte à 33 onces environ. On réduit actuellement le gâteau en poudre fine, et on le soumet à la distillation, avec 12 livres d'alcool ordinaire, dans un appareil qui ramène les vapeurs condensées. On continue la distillation pendant une heure; on passe la liqueur à travers un linge, et on exprime le résidu, qu'on broie de nouveau, pour le distiller avec 9 livres d'alcool, le filtrer et l'exprimer. La dissolution alcoolique bouillante dépose, après quelque temps, une petite quantité d'huile d'amandes : on la filtre dans du papier, en ayant soin que l'huile ne s'y mêle pas. On soumet ensuite la liqueur à la distillation, que l'on entretient tant qu'il passe de l'alcool passablement concentré. On décante le résidu, et on le filtre au travers d'un linge qui retient une masse écumeuse, mais laisse passer une petite quantité d'huile. On abandonne la liqueur, tirée au clair, dans un endroit froid, où, par le refroidissement, elle se prend en masse par l'amygdaline qui se sépare. On ajoute un peu d'alcool froid pour rendre la masse plus fluide, et on la verse sur un linge garni d'un papier à filtre blanc. Quand la liqueur sirupeuse a fini de passer, on lave le résidu deux fois avec de l'alcool froid et on l'exprime fortement. On délaye de nouveau le gâteau d'amygdaline dans de l'alcool froid, on l'exprime encore une fois, et on le dissout, à l'aide de la chaleur, dans 32 onces d'alcool : on filtre la dissolution bouillante et on l'abandonne à la cristallisation : 6 livres de petites amandes amères produisent de cette manière 17 gros d'amygdaline; M. *Bette* en a obtenu une fois 22 gros, en se servant de grandes amandes amères.

L'huile grasse qui se dépose de la première dissolution alcoolique doit être purifiée, en la faisant bouillir à plusieurs reprises dans de l'eau; on en obtient ainsi 8 onces, de sorte que 6 livres d'amandes amères donnent en tout 41 onces d'huile. La liqueur sirupeuse, qui a été séparée de l'amygdaline, est ensuite soumise à la distillation pour en séparer l'alcool; puis on la délaye dans 4 livres d'eau avec 1/4 de livre du gâ-

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 211.

teau d'amandes douces dont on a exprimé l'huile, et l'on obtient, en soumettant ce mélange à la distillation, 24 onces d'une eau d'amandes amères excellente.

Pour que cette opération réussisse, il y a deux choses à observer : 1° de séparer l'huile autant qu'il est possible par des moyens mécaniques ; et 2° d'enlever aussi complétement que possible au moyen d'alcool l'eau-mère sirupeuse, ce qui n'exige pas beaucoup d'alcool ; cette opération est facile après avoir exprimé le gâteau, et si on la néglige, il arrive que la toile qui sert de filtre se déchire et que le produit est jeté çà et là. L'amygdaline qu'on obtient de cette manière peut être envisagée comme un produit accessoire, par conséquent un gain net, car l'huile d'amandes et l'eau d'amandes amères couvrent à elles seules les frais des amandes et de la partie d'alcool qu'on perd, et le son d'amandes qu'on peut retirer du gâteau paie le travail. M. *Herberger* (1) a indiqué un mode de préparation à peu près semblable.

M. *Winkler* (2) a cherché à extraire de l'amygdaline des noyaux de prunes, et en a obtenu en effet une certaine quantité, quoique très-petite, plus une substance grenue cristalline, douée de la même amertume que les amandes amères, et qui est probablement un mélange de plusieurs substances ; elle ne produisit néanmoins pas d'huile d'amandes amères avec l'émulsine. Le même chimiste a aussi cherché de l'amygdaline dans l'écorce du putier. Il fit digérer l'écorce de putier dans de l'alcool, précipita l'acide tannique par de l'hydrate calcique, décolora la solution par du charbon animal, et obtint, après l'évaporation, un masse gommeuse qui produisit de l'eau d'amandes amères par la distillation avec de l'émulsine. Soumise à la distillation avec du suroxyde manganique et de l'acide sulfurique étendu, elle produisit une eau qui partageait l'odeur de l'huile d'amandes amères qui ne renfermait pas d'acide cyanhydrique, mais qui était rendue acide par de l'acide formique. Il en conclut que cette matière peut être envisagée comme de l'amygdaline amorphe, ainsi que celle qu'on extrait des feuilles du prunus laurocerasus. Il est plus probable de supposer qu'elle est composée d'un peu d'amygdaline et de plusieurs matières organiques étrangères qui l'empêchent de se séparer sous forme cristalline.

ÉMULSINE. — MM. *R.-D. Thomson* (3) et *Richardson* (4) ont fait quelques expériences sur l'émulsine dans le laboratoire de M. *Liebig*. Pour se la procurer, ils broyèrent des amandes douces avec de l'eau, versèrent le lait d'amandes ainsi obtenu dans un flacon avec 4 fois son volume

(1) Buchner's Repert., XVII, 383.
(2) Ibid., XVI, 327.
(3) Ibid., XVII, 156.
(4) Ann. der Pharm., XXIX, 180.

d'éther, avec lequel on le laissa en contact pendant trois semaines. Au bout de ce temps il s'était formé, sous la masse d'éther trouble, une dissolution aqueuse claire qu'on retira et filtra. De l'une des moitiés on précipita l'émulsine par la coagulation à l'aide de la chaleur, et de l'autre moitié par l'alcool. Le précipité lavé avec de l'alcool, et séché dans le vide sur de l'acide sulfurique, se présenta sous forme d'une poudre blanche, insipide, inodore, soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Deux analyses fournirent :

Carbone.	49,025	48,555
Hydrogène. . . .	7,788	7,677
Azote.	18,910	18,742
Oxygène.	24,277	25,026

Ils n'en ont déduit aucun rapport d'atomes par le calcul. Portée à l'ébullition dans de l'eau de baryte, elle dégagea de l'ammoniaque pendant six heures. On précipita ensuite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et l'on obtint, après l'évaporation de la liqueur claire, un résidu amer renfermant de la baryte. De ces expériences inachevées ils tirent la conséquence que l'émulsine est un acide, et que ce résidu est le sel barytique d'un nouvel acide auquel ils donnèrent le nom d'acide émulsique.

En comparant les résultats de leurs analyses avec la composition de la protéine (Rapport 1839, p. 612; éd. s.), on pourrait craindre que le nombre qui représente l'azote a été obtenu trop fort aux dépens de celui du carbone. Ils n'ont donné aucun détail sur la manière dont ils ont déterminé l'azote; ils remarquent simplement que le rapport du nombre d'atomes d'azote est à celui du carbone : : 1 : 5; ce rapport dans la protéine est : : 1 : 4. En tout cas, il est évident que nous ne connaîtrons la composition de l'émulsine qu'à la suite de nouvelles analyses et d'une nouvelle étude des métamorphoses qu'elle éprouve sous l'influence des alcalis, car la protéine soumise à l'action de l'eau de baryte dégage de l'ammoniaque, et laisse un résidu soluble dans l'eau et qui renferme de la baryte.

MÉTAMORPHOSES DE LA SALICINE ET DE LA PHLORIDZINE. — M. *Mulder* (1) a étudié et décrit quelques métamorphoses de la salicine et de la phloridzine.

Quand on chauffe la phloridzine à + 190° dans un appareil distillatoire, elle produit une espèce d'effervescence, devient rouge et se conserve ainsi, quand l'effervescence a cessé, jusqu'à 235°. Ce qui passe à la distillation se condense dans le col de la cornue sous forme d'un liquide parfaitement neutre, incolore, inodore et insipide. Il reste dans la cor-

(1) Bull. des sc. phys. et nat. en Néerlande, I, 165; et Journ. für pr. Chemie, XVIII, 356.

me une masse d'un beau rouge, qui est cassante, facile à réduire en poudre, qui se dissout dans l'acool en lui communiquant sa couleur rouge, et qui est presque insoluble dans l'éther. La dissolution dans l'eau bouillante est incolore, et devient laiteuse par le refroidissement. Cette substance entre en combinaison avec l'acide sulfurique; elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique; l'acide nitrique la détruit à l'aide de la chaleur; elle se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge, et est précipitée de cette dissolution par l'acide sulfurique étendu. M. *Mulder* l'a appelée *rufine*.

Rufine. — D'après ses analyses elle se compose de

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone.	64,19	64,16	14	64,56
Hydrogène. . . .	5,54	5,16	14	5,27
Oxygène.	30,47	30,68	5	30,17

$= C^{14}\,H^{14}\,O^{5}$. M. *Mulder* suppose qu'un atome de phloridzine hydratée renferme $C^{21}\,H^{30}\,O^{12}$, car 2 atomes $= C^{42}\,H^{60}\,O^{24}$ produisent 3 atomes de rufine et 9 atomes d'eau. D'après la formule citée dans le Rapport 1839, p. 509 (éd. s.), la phloridzine anhydre se compose de $C^{42}\,H^{50}\,O^{20}$; cette formule renferme 2 H de moins qu'il ne faudrait pour pouvoir la partager exactement en 3 atomes de rufine et 5 atomes d'eau.

Quand on dissout la phloridzine à froid dans l'acide sulfurique concentré, on obtient une dissolution rouge qui renferme une combinaison de rufine et d'acide sulfurique sous forme d'acide sulforufique, dont nous parlerons plus tard.

La salicine éprouve une modification analogue, non pas par la chaleur, mais par l'acide sulfurique; il se forme un corps foncé que M. *Mulder* a appelé *olivine*. On l'obtient en versant un peu d'acide sulfurique sur 2 à 3 grammes de salicine, en ayant soin que la température de l'acide ne dépasse pas + 12° à + 15°. On entend une faible effervescence quand on verse l'acide, et si la température du mélange ne s'élève pas au-delà de + 78°, il ne se dégage point d'acide sulfureux. Dans cette opération la salicine se transforme en olivine, qui se précipite quand on ajoute de l'eau, et qu'on n'a qu'à laver avec de l'eau pour l'avoir pure. Si l'on empêche l'acide de s'échauffer, et qu'on ajoute la salicine par petites portions à la fois, on obtient d'autres produits.

L'olivine se présente, après avoir été lavée, sous forme d'une poudre cristalline d'une couleur olive-foncée, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles soit grasses, soit volatiles. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur violette. Elle est insoluble dans l'acide sulfurique étendu, dans l'acide chlorhydrique bouillant et dans l'acide nitrique froid; l'acide chaud lui communique une belle couleur rouge sans la dissoudre, et sans la rendre soluble dans l'eau ni dans l'alcool, mais les alcalis caustiques la dissolvent avec une cou-

leur rouge-brun. L'acide nitrique bouillant la dissout, devient rouge et la détruit ensuite.

L'olivine est insoluble dans la potasse caustique. Elle est composée de

	Trouvé.		Atomes.		Théorie.
Carbone.	69,61	69,66	14	7	69,27
Hydrogène. . . .	4,70	4,91	12	6	4,84
Oxygène.	25,69	25,43	4	2	25,89

On peut par conséquent la représenter par de la rufine, moins 1 atome d'eau. M. *Mulder* suppose que la salicine est composée de C^{21} H^{28} O^{22}, dont 2 atomes donneraient naissance à 3 atomes d'olivine et 10 atomes d'eau. Cette formule diffère aussi de 2 atomes d'hydrogène de la formule qui est citée dans le Rapport 1839, p. 495 (éd. s.). Mais ici ces 2 atomes d'hydrogène sont en excès.

Rutiline. — M. *Braconnot* a donné le nom de *rutiline* à un corps rouge qui se forme quand on dissout la salicine à froid dans l'acide sulfurique, et qui la colore en rouge. On obtient une dissolution parfaitement analogue quand on dissout la phloridzine à froid dans l'acide sulfurique et en élevant ensuite la température jusqu'à + 50°. Dans les deux cas, on obtient de l'acide sulforufique, mais ils diffèrent par leur capacité de saturation.

Acide sulforufique. — Si l'on étend avec de l'eau la dissolution froide de salicine dans l'acide sulfurique, elle perd sa couleur et redevient rouge quand on la sature avec du carbonate calcique. En évaporant la dissolution jusqu'à siccité, elle laisse une masse rouge, dont l'eau extrait un sel calcique très-soluble, même déliquescent, et en laissant un résidu de gypse. On évapore la dissolution une seconde fois jusqu'à siccité, et on traite la masse sèche par l'alcool qui enlève la salicine qui aurait pu s'y trouver. Il arrive quelquefois que la dissolution devienne acide par l'évaporation, il faut alors ajouter du carbonate calcique.

1. Ce sel possède les propriétés suivantes : il est amorphe, brun-châtain, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et dans les essences. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge; l'acide sulfurique étendu fournit une dissolution presque incolore; l'acide chlorhydrique étendu donne une dissolution rouge; l'acide nitrique, au contraire, donne une dissolution presque incolore, mais modifiée : car, par l'ammoniaque, elle devient jaune-citron pâle au lieu de rouge. On peut, au moyen de la double décomposition, obtenir les combinaisons de cet acide avec d'autres bases.

2. Si, au lieu d'évaporer à siccité la dissolution rouge qu'on obtient après la saturation de l'acide sulfurique par le carbonate calcique, on la traite par l'alcool, il se précipite une masse rouge gélatineuse qui doit

être un sel possédant une autre capacité de saturation; mais en la dissolvant dans l'eau et évaporant, il se dépose du gypse, et l'on obtient de nouveau le premier sel.

5. Quant à l'acide sulforufique préparé au moyen de la phloridzine et de l'acide sulfurique, et saturé ensuite par du carbonate calcique, il produit un sel différent qui partage toutes les propriétés du premier, mais qui a une autre capacité de saturation.

Voici un tableau qui exprime les compositions auxquelles M. *Mulder* est arrivé par l'analyse de ces trois sels :

	1			2			3		
	Trouvé.	At.	Théorie.	Trouvé.	At.	Théorie.	Trouvé.	At.	Théor.
Carbone........	42,50	28	43,69	33,77	14	34,21	32,53	28	32,37
Hydrogène......	4,18	32	4,08	3,30	16	3,19	3,40	32	3,02
Oxygène........	22,78	12	24,50	20,12	6	19,16	19,11	12	18,15
Chaux..........	8,06	1	7,27	10,44	1	11,38	14.51	3	16,14
Acide sulfurique.	22,48	2	20,46	32,37	2	32,04	30,45	4	30,32

M. *Mulder* donne à ces sels la composition rationnelle suivante : L'acide sulforufique est composé de $C^{14} H^{14} O^5 + SO^5$. Dans le premier sel, 2 atomes de cet acide sont combinés avec 1 atome de $CaO\ SO^3$ et 2 atomes d'eau ; dans le second, 1 atome de l'acide est combiné avec 1 atome de $CaO\ SO^5$ et 1 atome d'eau ; et, dans le troisième, 2 atomes de l'acide organique sont combinés avec 5 atomes de $CaO\ SO^5$ et 2 atomes d'eau.

Ces expériences présentent un résultat assez clair au premier abord, mais elles laissent quelques doutes quand on les considère de plus près. Un sel calcique de cette nature, insoluble dans l'alcool, ne peut jamais être privé par des moyens mécaniques du gypse qu'il renferme, car le gypse est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il n'a rien dit sur la manière dont il a séparé ce gypse mélangé. Dans le second sel qu'on obtient en précipitant la dissolution par l'alcool, il aurait dû se trouver une plus grande quantité de gypse, car l'alcool a fait passer tout le gypse dissous dans le précipité, de sorte qu'en reprenant par l'eau la dissolution évaporée à siccité et évaporant de nouveau, il se déposait du gypse mêlé mécaniquement, comme M. *Mulder* le remarque fort bien. On peut donc admettre presque comme démontré que le sel 2 est un mélange de sulforufate calcique et de sulfate calcique qui se sont précipités simultanément, et que c'est un hasard que les rapports atomiques se soient trouvés les mêmes. Quant à l'atome d'eau qui est combiné avec $C^{14} H^{14} O^5\ SO^5$, c'est une pure combinaison de raisonnements, car il n'a point été déterminé par la séparation analytique de l'eau. Les sels que nous venons de passer en revue ont été séchés à + 130°. Or, il est possible qu'ils renferment l'oxygène et l'hydrogène sous forme d'éléments. M. *Mulder* envisage la rufine comme une base et ses combinaisons comme des sels doubles. Cette supposition n'est point impossible, mais

il aurait alors dû montrer qu'on peut séparer la rufine par l'hydrate d'une base plus forte, car il peut se faire qu'elle soit combinée avec l'acide d'une manière analogue à celle dont l'oxyde éthylique est uni à l'acide iséthionique. On peut isoler l'acide sulforufique en précipitant le sel calcique par l'acétate plombique et en décomposant le précipité rouge-pâle, bien lavé, en le mettant en suspension dans de l'eau au travers de laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On ne peut pas évaporer la dissolution sans la décomposer, mais on peut s'en servir pour préparer des sels avec d'autres bases.

En élevant la température de la dissolution de la salicine dans l'acide sulfurique, en atteignant sans dépasser + 40°, il se forme une modification dont il résulte un corps nouveau, et si on continue à chauffer sans dépasser + 70°, mais en s'en approchant autant que possible, il s'en forme un second sans que l'acide sulfurique se décompose. L'acide sulfurique commence à se décomposer quand on chauffe au delà de + 70°. Il est difficile d'obtenir ces corps purs à l'état isolé. Après plusieurs essais tentés avec l'eau et l'alcool, et que j'omets ici, on finit par y réussir au moyen de l'éther de la manière suivante. Après le refroidissement de la liqueur acide, on la mêle avec une forte proportion d'éther anhydre, et on secoue le mélange dans un flacon. L'éther surnage en retenant tout l'excès d'acide sulfurique, et laisse au-dessous de lui une liqueur d'un brun-violet foncé. On décante l'éther, on en verse de l'autre, et l'on répète cette opération plusieurs fois. On traite ensuite la liqueur colorée par de l'alcool anhydre qui précipite le nouveau corps, qu'on lave d'abord avec de l'alcool anhydre et ensuite avec de l'eau. Il faut éviter l'alcool hydraté, parce qu'une grande partie du nouveau corps resterait en dissolution. L'alcool enlève, dans cette opération, et l'acide sulfurique libre restant, et l'acide sulforufique qui n'a pas été détruit par la chaleur.

Le composé qui se forme à la température inférieure est gélatineux et rouge-brun; celui qui se forme à la température supérieure est brun-foncé, pulvérulent, dur et difficile à réduire en poudre quand il est sec. M. *Mulder* a analysé les produits formés à + 30°, à + 55° et à + 70°; je les désignerai par I, II et III. Ils renferment tous trois de l'acide sulfurique.

	I.			II.			III.		
	Trouvé.	At.	Théorie.	Trouvé.	At.	Théorie.	Trouvé.	At.	Théor.
Carbone........	66,87	28	67,07	60,00	35	59,91	65,80	42	66,38
Hydrogène......	4,59	24	4,70	4,09	30	4,20	4,59	36	4,64
Oxygène........	13,47	4	12,53	12,96	6	13,44	18,31	9	18,61
Acide sulfurique.	15,07	1	15,70	22,95	2	22,45	11,30	1	10,37

Il suppose que I est composé de $SO^3 + 4\, C^7 H^6 O$; II, de $2\, SO^3 + 4\, C^7 H^6 O + C^7 H^6 O^2$, et III, de $SO^3 + 4\, C^7 H^6 O + 2\, C^7 H^6 O^2$. Il

résulte de là : qu'à + 40° il se forme une combinaison de 1 atome d'acide sulfurique avec 4 atomes d'un oxyde organique correspondant à la rutiline de M. *Braconnot;* qu'à une température plus élevée il se forme le bioxyde du même radical, qui augmente en quantité avec la température et se réunit avec la combinaison primitive. Cette explication serait satisfaisante si la quantité d'acide sulfurique n'était pas double dans II, et si l'on pouvait réussir à transformer finalement le tout en bioxyde.

La potasse caustique ne dissout pas ces combinaisons quand elles sont privées préalablement de l'excès d'acide sulfurique ; mais elle les dissout quand elles sont acides, et produit une dissolution brune. Si l'on évapore la dissolution exactement neutralisée, elle devient peu à peu acide, et dépose le corps que nous avons désigné par I ; la liqueur renferme un sulforufate acide qu'il faut neutraliser de nouveau.

SMILACINE. — M. *Béral* (1) a découvert que la smilacine soumise à la distillation avec de l'eau passe dans le récipient avec les vapeurs d'eau ; il envisage cette propriété nouvelle comme fournissant un moyen simple d'obtenir la smilacine à l'état de pureté. Il remarque en outre qu'une grande partie se volatilise avec l'eau, pendant la décoction, et, comme cette perte influe beaucoup sur l'efficacité de la racine de la salsepareille, il préfère les produits qui ont été obtenus au moyen de l'alcool.

CUBÉBINE. — MM. *Soubeiran* (2) et *Capitaine* ont extrait des graines du piper cubèbe une matière cristallisable qui ressemble assez à la piperine, mais qui ne renferme pas d'azote comme cette dernière. Ils l'ont appelée *cubébine.* Pour se la procurer, on fait bouillir dans de l'alcool la masse qui reste sur le filtre après avoir filtré le résidu de la distillation de l'huile de cubèbe avec de l'eau. On recueille de nouveau l'alcool par la distillation, on mêle le résidu avec de l'eau rendue alcaline par de l'hydrate potassique, tout comme dans la préparation de la piperine ; la cubébine se précipite ; on la lave soigneusement avec de l'eau : puis on la purifie en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

La cubébine cristallise en faisceaux incolores composés d'aiguilles déliées : elle est sans odeur et sans saveur ; elle ne perd pas de son poids dans le vide quand on porte sa température à 200° ; à une température supérieure, elle se décompose sans se volatiliser. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau et dans l'alcool hydraté froid. 100 parties d'alcool anhydre à + 12° ne dissolvent que 1,31 parties de cubebine, et l'alcool de 0,8 n'en dissout que 0,7. Elle est au contraire tellement soluble dans l'alcool bouillant, que la dissolution se prend en masse solide par le refroidissement. 100 parties d'éther à + 12° dissolvent 3,75 parties de cubébine ; l'éther bouillant en dissout davantage. Elle est so-

(1) Journ. de chim. méd., v, 134.
(2) Journ. de Pharm., xxv, 355.

luble dans l'acide acétique, dans les huiles grasses et dans les essences.

D'après leurs analyses, elle se compose de :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	67,90	67,95	17	67,971
Hydrogène. .	5,64	5,80	18	5,875
Oxygène. . .	26,45	26,25	5	26,154

MM. *Soubeiran* et *Capitaine* en déduisent la formule $C^{17} H^{17} O^{5}$; mais, pour que les résultats s'accordassent avec cette formule, il faudrait qu'ils donnassent plus de carbone et moins d'hydrogène. Ce corps est, du reste, tellement indifférent, qu'on n'a pas pu en déterminer le poids atomique.

M. *Manheim* ainsi que M. *Cassola* ont donné le nom de cubébine à d'autres matières résineuses, probablement à des corps mélangés extraits du poivre de cubèbe ; elles ne peuvent pas conserver ce nom qui ne leur convient en aucune façon.

Lactucine et lactucarium. — M. *Walz* (1) a tiré du lait de lactuca virosa une matière particulière, cristallisable, qu'il appelle *lactucine*. M. *Buchner* l'avait isolée avant lui et lui avait donné le même nom ; mais il paraît qu'il n'avait pas réussi à l'obtenir parfaitement pure.

M. *Walz* a recueilli le lait de lactuca virosa, plantées dans ce but, en faisant de fines incisions, à quatre heures du matin, avec un couteau d'argent, et en recueillant à neuf heures, sur une feuille de chou, les larmes à moitié sèches, en les détachant avec le même couteau. Il les fit sécher ensuite à + 40° ou 50°, et obtint de cette manière un lactucarium blanc à l'intérieur, rouge-brunâtre à l'extérieur, et facile à réduire en poudre. Outre la lactucine, elle renferme : 1° une graisse pulvérulente particulière qui possède une forte odeur de laitue, est insipide, fusible à + 125°, très-peu soluble dans l'alcool, mais soluble dans l'éther ; 2° une autre graisse facile à réduire en poudre, peu soluble dans l'éther, fusible à + 75°, qui possède l'odeur et le goût du lactucarium, et que quelques chimistes ont pris pour du caoutchouc ; 3° une résine insipide rouge-brunâtre ; 4° une résine âcre, jaune-verdâtre, facilement fusible et très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'ammoniaque la précipite de ces dissolutions avec une couleur rose fleurs de pêcher ; 5° une matière brune électro-négative, très-peu soluble dans l'eau et analogue à l'acide humique ; 6° un corps analogue au précédent qui se dissout dans les acides et est précipité par les alcalis, qui se comporte donc comme une base ; 7° l'acide oxalique, qu'il a reconnu être le corps que M. *Pfaff* avait envisagé comme étant de l'acide lactucique.

La meilleure manière de se procurer la lactucine est de mélanger le

(1) Ann. der Pharm., XXXII, 85.

lactucarium réduit en poudre fine avec de l'alcool concentré et 1/20 d'acide acétique; on les fait digérer ensemble avec le concours de la chaleur, tant que du nouvel alcool en extrait une substance amère. On réunit ensuite les dissolutions alcooliques, on ajoute un volume égal d'eau (pour pouvoir mieux séparer les résines), et l'on précipite par le sous-acétate plombique. On lave le précipité avec de l'alcool acidulé, mais froid, on précipite l'oxyde plombique de la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore aussi rapidement que possible à une température qui ne doit pas dépasser + 50° à 60°. On reprend le résidu par de l'alcool anhydre; on distille la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité, et l'on traite le résidu dans la cornue, à plusieurs reprises, par l'éther, tant que celui-ci devient amer. Le résidu que laissent les dissolutions d'éther après la distillation est la lactucine.

La lactucine peut être obtenue à l'état cristallisé; elle est un peu jaunâtre, inodore, d'une saveur amère durable, très-fusible, mais se décompose, devient brune et dégage une vapeur qui répand une odeur très-forte. Elle se dissout dans 60 à 80 parties d'eau froide; elle est plus soluble dans l'eau bouillante; mais, lorsqu'elle n'est pas parfaitement pure, elle commence à se décomposer à + 60°, devient brune et n'est plus amère. Quand on évapore sa dissolution à une douce chaleur, on l'obtient de nouveau inaltérée. Elle est bien soluble dans l'alcool et moins soluble dans l'éther qui la dépose, par l'évaporation spontanée, sous forme d'une masse jaunâtre formée d'un tissu d'aiguilles cristallines déliées. Quand on évapore la dissolution dans l'éther à l'aide de la chaleur, elle se dépose en grains jaunes qui restent gluants. Elle est entièrement neutre. L'acide sulfurique concentré et l'acide chlorhydrique la rendent brune; les mêmes acides, mais étendus d'eau, la dissolvent en petite quantité sans l'altérer. L'acide nitrique de 1,20 p. sp. n'exerce aucune action décomposante; il n'en est pas de même de l'acide de 1,48 qui la résinifie. Elle se dissout mieux dans l'acide acétique que dans l'eau. Elle est un peu soluble dans l'ammoniaque caustique; lorsqu'elle n'est pas très-pure, l'ammoniaque la transforme, après un certain temps, en une poudre brune insipide. Elle ne produit pas d'ammoniaque quand on la soumet à la distillation sèche avec de l'hydrate potassique; elle ne renferme donc pas d'azote. Aucun réactif ne produit de précipité dans sa dissolution aqueuse saturée.

M. *Schlesinger* (1) a analysé le lactucarium d'Angleterre, d'Autriche et celui de la lactuca virosa. Il n'a point indiqué la lactucine comme substance propre, de sorte qu'elle s'y trouve probablement en mélange avec la graisse ou la résine. D'après ces analyses, il renferme :

(1) Buchner's Repert., XVII, 170.

	Angleterre.	Autriche.	Lac. Vir.
Cire	32,0	34,75	52,25
Résine.	43,8	33,50	28,75
Matière extractive et gomme.	5,0	4,00	5,75
Albumine	4,5	5,50	3,60
Sel calcique.	1,5	3,00	1,40
Fibres végétales.	3,3	5,00	2,50
Eau.	8,6	10,00	5,00
	98,7	95,75	99,25

Stramonine. — M. *Trormusdorff* (1) a trouvé dans l'huile qui se sépare dans la préparation de la daturine, au moyen des graines de datura stramonium, d'après la méthode de *Geiger,* des cristaux déliés, incolores, d'une ligne de long; il leur a donné le nom de *stramonine.* Il ne les a obtenus qu'une seule fois, et cela avec des graines qui n'avaient pas fourni de daturine. Il sépara ces cristaux et les lava avec de l'éther pour enlever le reste d'huile. Ils sont incolores, inodores et insipides, ne fondent qu'à une température supérieure à 200°, et produisent une masse cristalline rayonnée en se figeant; ils subliment sans laisser de résidu. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et un peu davantage dans l'éther, les huiles grasses et les essences; à chaud, ils se dissolvent en plus grande quantité et se déposent de nouveau sous forme cristalline par le refroidissement. La stramonine ne possède ni les propriétés d'une base, ni celles d'un acide. L'acide sulfurique concentré la dissout avec coloration rouge de sang; les acides étendus et les alcalis sont sans action.

Kæmpferide. — M. *Brandes* (2) a extrait de la racine de marantha galanga une matière cristallisable qu'il a appelée *kæmpferide,* en honneur du célèbre botaniste Kæmpfer, qui vivait au commencement du dernier siècle; comme cette racine n'en renferme que fort peu, il faut opérer sur plusieurs livres à la fois. On expose la racine à l'action de l'éther dans l'appareil de déplacement. On recueille ensuite l'éther par la distillation, on dissout le résidu à chaud dans de l'alcool à 65 p. 100, et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, pendant laquelle il se dépose peu à peu une masse liquide qui possède une saveur brûlante et qui ressemble à un baume. On décante la liqueur surnageante, et, si celle-ci dépose le même corps sans indice de cristallisation par l'évaporation, on décante encore la liqueur surnageante. L'alcool dépose enfin une bouillie mêlée de cristaux, avec laquelle on recommence la même opération avec de l'alcool de 60 p. 100; on la répète 10 à 12 fois, et, à

(1) Archiv. der Pharm., XVIII, 81.
(2) Ibid., p. 81.

chaque fois, on sépare autant de baume privé de cristaux qu'il est possible. Enfin, on le sépare du résidu en l'exprimant dans du papier joseph, et on purifie les cristaux en les dissolvant à plusieurs reprises dans de l'alcool à 90 ou 95 p. 100 et les faisant cristalliser de nouveau. On a de la peine à les obtenir bien purs. On les dissout enfin dans de l'éther chaud d'où ils se déposent en lamelles jaunâtres. Ce corps est insipide et inodore, il ne fond pas à + 100° et se décompose à une température plus élevée sans se volatiliser. Quand il est parfaitement privé de baume, il se dissout difficilement dans l'alcool et l'éther. Il est insoluble dans l'eau froide et exige 1000 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est jaunâtre au premier moment; mais, plus tard, elle devient d'un beau vert bleu-foncé. L'eau précipite une résine brune de cette dissolution. Il n'est pas altéré par les acides étendus. Les alcalis caustiques le dissolvent en le décomposant et paraissent le transformer en un acide particulier. Il se dissout dans les carbonates alcalins à l'aide de l'ébullition, et produit une dissolution qui se prend en gelée par le refroidissement. M. *Brandes* l'a trouvé composé de 65,52 de carbone, 4,45 d'hydrogène et 30,23 d'oxygène.

Peucédanine. — M. *Erdmann* (1) a analysé la peucédanine et l'a trouvé composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.. .	71,075	4	70,98
Hydrogène..	5,771	4	5,79
Oxygène.. .	23,156	1	23,22

Il trouva dans de la peucédanine, préparée d'une vieille racine, une petite quantité d'une matière peu soluble dans l'éther, et qui, d'après l'analyse, est composée de $2\,C^4H^4 + 5O$; il peut se faire que ce soit un oxyde supérieur du même radical.

M. *Erdmann* remarque, en outre, que les précipités que forment les sels métalliques dans une dissolution alcoolique de peucédanine ne sont autre chose que ces mêmes sels métalliques précipités par l'alcool, à l'exception du précipité produit par l'acétate cuivrique, qui paraît avoir une composition constante et renfermer 5 atomes d'oxyde cuivrique et 2 atomes de peucédanine.

Taraxacine. — M. *Polex* (2) a extrait du lait de leontodon taraxacum une substance cristallisable qu'il a désigné par *taraxacine*. On fait bouillir ce lait dans de l'eau distillée; l'albumine se coagule et entraîne avec elle la résine, la graisse et le caoutchouc. On filtre la dissolution concentrée, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans un endro

(1) Journ. für pr. Chemie, XVI, 42.
(2) Archiv. der Pharm., XIX, 50.

chaud. La taraxacine cristallise pendant cette opération, et doit être purifiée ensuite par des cristallisations réitérées dans l'alcool ou dans l'eau. Elle cristallise sous forme dendritique, ou en verrues, ou bien en étoiles. Elle fond facilement, n'est pas volatile, et a une saveur amère un peu mordicante. L'eau froide la dissout difficilement, mais l'eau bouillante, l'alcool et l'éther la dissolvent abondamment. Elle se dissout dans les acides concentrés sans se décomposer. Elle est indifférente et ne renferme pas d'azote.

Quand on fait bouillir dans de l'alcool le précipité d'albumine et de résine qui s'est séparé de l'eau, on obtient une substance qui cristallise sous forme de petits choux-fleurs incolores par l'évaporation de l'alcool. Quand elle est sèche, elle tombe en poudre très-fusible, mais qui brûle difficilement. Elle est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution a une saveur âcre et ne produit pas de précipité par l'acétate plombique. Elle est insoluble dans les alcalis caustiques.

Quinone. — M. *Woskresensky* (1) a produit une combinaison du quinone (Rapport 1839, p. 386; éd. s.) avec le chlore. L'action du gaz est si violente au premier moment, qu'il faut refroidir le tube à l'extérieur; mais plus tard il faut soutenir l'opération en entourant le tube d'eau chaude, qu'on porte enfin à l'ébullition. Le chloroquinone se volatilise avec les vapeurs d'acide chlorhydrique, et se dépose dans les parties froides de l'appareil en paillettes jaunes brillantes. On les délivre ensuite de l'acide chlorhydrique qu'elles entraînent en les dissolvant dans l'alcool chaud et faisant cristalliser. Le chloroquinone est doux au toucher : il possède une odeur aromatique pénétrante particulière; il fond à une température un peu supérieure à 100° et sublime. Il est peu soluble dans l'eau, même dans l'eau chaude, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther bouillants. Les sels métalliques ne produisent pas de précipité dans ses dissolutions, pas même les sels plombiques ou argentiques. Il possède, au contraire, la propriété de décomposer des substances organiques avec lesquelles il vient en contact.

D'après son analyse il est composé de

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	34,018	12	34,351
Hydrogène.	0,848	4	0,934
Chlore.	49,445	4	49,733
Oxygène.	15,629	6	14,982

M. *Woskresensky* calcule de ses résultats une formule avec 2 atomes d'hydrogène seulement; cependant l'analyse lui donne presque deux fois autant d'hydrogène que cette formule n'en supposerait (0,462), mais

(1) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 419.

alors la réaction s'accorderait avec les lois de substitutions, car 6 volumes d'hydrogène auraient été remplacés par 6 volumes de chlore, et nous savons maintenant, d'après l'exposition que M. *Dumas* a donnée à cette loi, qu'elle montre au chimiste les fautes qu'il commet, et qu'on peut hardiment redresser par le calcul. Ce n'est pas le moment maintenant de chercher une formule rationnelle pour cette combinaison; d'un autre côté, il est évident qu'elle appartient à la classe des oxychlorures.

Matières extractives. — M. *Mohr* (1) a publié un excellent Mémoire sur la préparation des matières extractives dans un but pharmaceutique; il mérite l'attention de tous les pharmaciens, et je crois devoir le leur recommander. J'omets les détails qui ne rentrent pas dans le but de cet ouvrage.

M. *Mohr* passe en revue les différents critères scientifiques sur lesquels cette préparation repose, et montre que l'ébullition est en général inutile, souvent même désavantageuse. Il montre, en outre, que l'extraction par déplacement jouit d'un grand avantage sur l'extraction par la pression, en ce que l'opération est continuelle et que les liqueurs plus faibles peuvent être employées pour agir sur de nouvelles portions à extraire, de sorte que, finalement, on n'a que des liqueurs concentrées à soumettre à l'évaporation. Les parties dissoutes sont en proie à une décomposition continuelle pendant l'évaporation; plus on a d'eau à évaporer, plus la qualité de l'extrait est inférieure. En faisant usage de la méthode par déplacement pour préparer des extraits dans le but pharmaceutique, il arrive ou bien qu'on en perd trop si l'on veut avoir un bon extrait, ou bien qu'on en obtienne un mauvais quand on veut extraire le plus possible par un déplacement très-prolongé. L'extraction par la pression ne présente pas cet inconvénient. M. *Mohr* a donné la description d'une presse pour la préparation des extraits, qui est si simple, que chaque pharmacien peut se la procurer par le premier ouvrier; elle est très-peu dispendieuse et répond cependant de la manière la plus complète au but qu'on se propose, car elle donne une liqueur très-concentrée, et il n'en reste presque pas dans le gâteau exprimé.

Rivuline. — M. *Braconnot* (2) a fait une recherche fort intéressante sur une algue d'eau douce, la rivulária tubulosa (*de Candolle*). Elle se présente sous le microscope sous forme d'une végétation cylindrique, verdâtre et transparente, composée de groupes de petites boules vertes placées au nombre de quatre dans des directions diamétralement opposées. En recueillant cette végétation à une température de + 5° ou 6° sur une toile placée dans un entonnoir, elle se défait en un corps gélatineux dont une partie traverse la toile, et il se dépose dans le vase que

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 295.

(2) Ann. de ch. et de ph., LXX, 206.

l'on a placé dessous un peu de carbonate calcique. En examinant au microscope une goutte de cette matière gélatineuse restée sur la toile, on voit que les petites boules vertes, qui tout à l'heure étaient immobiles, sont des infusoires vivants qui se meuvent dans toutes les directions dans la matière muqueuse. M. *Braconnot* a donné le nom de *rivuline* à cette matière qui compose la matière muqueuse. Après avoir traversé la toile et déposé le carbonate calcique, elle est incolore, transparente et répand une odeur de marais. Elle ne laisse, après la dessiccation, qu'un très-faible résidu, et reforme la même mucosité quand on l'arrose avec de l'eau; l'ébullition ne la modifie pas d'une manière sensible; elle devient un peu plus fluide et rentre dans son état muqueux primitif par le refroidissement. Si on la dessèche actuellement, elle ne possède plus la propriété de reformer le mucus quand on l'humecte avec de l'eau. Les acides et les alcalis ne paraissent pas exercer sur elle une grande influence. Quand elle est sèche, elle ressemble assez à de la gomme. Elle ne renferme pas d'azote, pourvu qu'elle ne soit pas melangée avec les boules vertes, qui sont azotées et renferment en outre du soufre et du chlorophylle. L'eau de baryte détermine la coagulation de la rivuline gélatineuse; l'hydrate potassique produit le même effet, mais à un plus faible degré; l'action du silicate potassique, au contraire, est très-prononcée; mais les sels ferrique, plombique, mercurique, argentique et aluminique ne l'altèrent pas. L'acide tannique et l'eau de chaux ne produisent pas non plus de réaction.

CARAGÉENE. — M. *Grosse* (1) a montré que le sphærococcus crispus, ou caragéene, renferme de l'iode et du brôme qu'on peut extraire des cendres qu'il laisse après la combustion.

PRODUITS DE LA DESTRUCTION SPONTANÉE DES VÉGÉTAUX DANS LE SEIN DE LA TERRE. — MM. *Reinsch*, *Lampadius* et *Palliardi* ont publié quelques expériences sur différentes espèces de tourbes (2) que je ne rapporterai pas ici, parce que leur tendance est plutôt technique, leur but étant de déterminer leur valeur comme combustible.

SUCCIN. — M. *Recluz* (3) a essayé de prouver par quelques expériences que le succin blanc et opaque renferme une quantité d'acide succinique plus de deux fois plus considérable que celle que renferme le succin jaune et transparent. 8 onces de succin blanc lui fournirent 6 gros d'acide succinique impur, tandis que la même quantité de succin transparent n'en donna que 3 gros.

HOUILLE. — MM. *Schonberg* (4), et *Apelt* et *Schmid* (5) ont publié

(1) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 139.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 486, et XVII, 16.
(3) Journ. de chim. méd., V, 276.
(4) Journ. für pr. Chemie, XVII, 417.
(5) Ibid., 453.

des recherches intéressantes sous le rapport technique et très-détaillées sur la houille, auxquelles je me bornerai à fixer l'attention.

FERMENTATION ET SES PRODUITS; OPINIONS SUR LA FERMENTATION ET SUR LA CAUSE QUI L'ENGENDRE. — M. *Liebig* (1) a communiqué des spéculations fort ingénieuses sur les phénomènes que nous désignons par fermentation; elles seront lues avec beaucoup d'intérêt, même par ceux qui ne partagent pas toutes les idées qu'il met en avant.

Voici la manière dont il s'exprime sur les idées fondamentales :

1° *Lorsque les éléments de plusieurs atomes de combinaisons organiques plus simples se transposent et se réunissent de manière à former un atome d'un ordre plus élevé, il en résulte des corps doués de propriétés différentes.* Ceci exprime en peu de mots ce qui se passe tous les jours dans la nature vivante. Mais les phénomènes de la fermentation, qui ne commencent que lorsque l'action vitale a cessé, exercent une influence directement opposée, car

2° *Ces atomes, composés d'un ordre supérieur, se séparent en deux ou plusieurs atomes moins complexes et d'un ordre inférieur, en vertu de la destruction de l'équilibre qui existaient entre les attractions mutuelles de leurs éléments.*

Ce dérangement d'équilibre est engendré :

1° *Par la chaleur ;*

2° *Par le contact avec un corps étranger ;*

3° *Par l'influence d'un corps qui est déjà en proie à une métamorphose.*

M. *Liebig* sous-entend ici par contact d'un corps étranger ce que j'ai désigné par catalyse ; c'est-à-dire la cause qui rend un corps capable d'en détruire un autre sans se décomposer lui-même, et sans se modifier, par un échange réciproque d'éléments, avec le corps qu'il détruit. Cette cause est agissante, par exemple, dans la décomposition qu'exercent le platine divisé, l'oxyde argentique, ou la fibrine du sang sur le suroxyde hydrique ou oxygène et eau. Quand même il admet l'action d'une pareille force, il attribue cependant à la troisième des causes énumérées, qui déterminent un dérangement dans l'équilibre des éléments, le rôle le plus général et le plus répandu sans comparaison.

Il essaie de démontrer la proposition suivante, qui n'avait pas, jusqu'ici, été énoncée dans la science : qu'un corps qui est en proie à une action chimique communique à d'autres corps, avec lesquels il est en contact, une disposition à entrer eux-mêmes dans une activité analogue. Ce sont les preuves qu'il rassemble, pour démontrer l'existence de cette nouvelle cause de destruction des corps organiques, qui font le principal objet de ce Mémoire.

(1) Ann. der Pharm., XXX, 250 et 363 ; et Pogg. Ann., XLVIII, 206.

Un corps combustible, qui vient en contact avec un corps en combustion, entre lui-même en combustion et brûle. Le platine, fondu avec de l'argent, se dissout dans l'acide nitrique comme ce dernier, parce que l'argent communique un état de solubilité analogue au platine. Quand le suroxyde hydrique vient en contact avec le suroxyde manganique, le suroxyde plombique ou l'oxyde argentique, les deux premiers perdent la moitié de leur oxygène, et le dernier le perd complétement. L'azo e seul ne peut pas s'oxyder ou brûler seul, et fournir de l'acide nitrique; mais, lorsqu'il est mélangé avec de l'hydrogène, il brûle dans l'oxygène et produit de l'acide nitrique hydraté, etc., etc.

Sans contredit, ces exemples sont frappants au premier moment, mais ils ne supportent pas une preuve rigoureuse. Ainsi, par exemple, qu'un corps s'enflamme quand on l'approche d'un autre corps enflammé, cela peut s'expliquer plus facilement par la simple élévation de temperature; que le platine avec l'argent se dissolve dans l'acide nitrique, cela doit dépendre d'une autre cause; car le platine ne se dissout pas quand il est allié au fer, ou au zinc, ou au cuivre, ou au mercure. Le suroxyde manganique ne perd point d'oxygène quand il décompose le suroxyde hydrique : ses cristaux sont aussi inaltérés après l'opération qu'avant; et la transformation de l'azote en acide nitrique, par la combustion de l'hydrogène, est déterminée par la possibilité de former de l'acide nitrique hydraté.

Ces exemples ne sont donc pas de nature à pouvoir entrer en ligne de compte, pour prouver qu'un corps qui se trouve dans une certaine activité chimique puisse communiquer un activité chimique analogue à un autre corps, qui, sans cette circonstance, aurait persisté à l'état inactif. Je ne veux point dire que l'opinion sur l'existence d'un pareil pouvoir, en vertu duquel des corps transmettraient leur propre activité chimique à d'autres corps avec lesquels ils viennent en contact, soit dépourvue de tout fondement; mais je dois cependant faire remarquer que les faits cités à l'appui de cette opinion peuvent être interprétés d'une autre manière, peut être plus satisfaisante; d'où il résulte, par conséquent, que cette proposition exige de nouvelles preuves, avant qu'on puisse l'admettre, et ces preuves doivent être de nature à ne pas permettre une double explication.

Depuis qu'on accorde une action catalytique due au contact (fait qui actuellement n'est plus contesté, et qui, selon toute probabilité, est beaucoup plus répandu qu'on n'a l'air. en général, de vouloir le croire), il est parfaitement impossible de decider dans quelle action chimique elle n'est *pas* agissante, et si des corps qui sont en proie à une destruction intérieure n'exercent pas eux mêmes cette action, de sorte qu'il puisse en résulter des changements réciproques d'élements, qui n'auraient pas eu lieu si la force catalytique ne les eût suscités dès le com-

mencement et entretenus pendant la métamorphose. Dans l'état actuel de la science, on ne peut point acquérir de certitude sur ces circonstances par la voie de l'expérience; mais, si dans l'espérance de pouvoir éclaircir nos idées, sur des faits qui ne sont pas encore susceptibles de démonstration rigoureuse, nous les réunissons tous dans une seule et même hypothèse, et que nous nous représentions qu'un corps en activité chimique possède le pouvoir, par sa présence seule, de mettre un autre corps, indifférent d'ailleurs, dans la même activité chimique, nous n'obtenons qu'une explication apparente, par laquelle nous croyons saisir ce que nous n'avons point compris, et qui détourne l'attention d'un fait inexpliqué, dont l'explication est d'autant plus retardée.

Je me permettrai, à cette occasion, de rappeler ce que j'ai déjà dit si souvent : qu'en fait de sciences, on perd plutôt par des explications apparentes précipitées, et que la seule et véritable voie d'arriver à la connaissance exacte des causes est de laisser tout ce qui est incompréhensible sans explication, jusqu'à ce que tôt ou tard l'explication ressorte d'elle-même des faits; car alors elle est de nature à ne pas donner lieu à des opinions partagées. Il est une règle dont on ne devrait jamais s'écarter quand on s'occupe de sciences, et qui consiste à ne pas se figurer qu'on comprenne au-delà de ce qui est clair et palpable, et à rejeter tout ce qui dépasse ces bornes dans la catégorie des sujets qui doivent faire l'objet de nouvelles recherches : mais cette règle est d'autant plus difficile à observer pour ceux qui sont doués d'une imagination plus féconde et d'un genie plus ardent.

M. *Liebig* a mentionné, dans son intéressant Mémoire, la plus grande partie des metamorphoses chimiques, comme des conséquences immédiates du prétendu pouvoir de communiquer l'état d'activité chimique. Quant à la fermentation vineuse en particulier, il suppose que le ferment est un corps susceptible, par lui-même, de se décomposer; qu'il communique son état de desorganisation chimique au sucre, qui persiste dans son nouvel état tant qu'il en reste, mais qui sort de cet état de décomposition ou de fermentation dés que le ferment cesse de se décomposer.

L'espace dont je puis disposer ne me permet pas d'entrer dans plus de détails; de sorte que je suis obligé de renvoyer le lecteur au Mémoire original, qui se distingue par la grande abondance d'idées intéressantes qu il expose.

ALCOOL; SA RECTIFICATION. — M. *Soubeiran* (1) a fait un grand nombre d'experiences sur la rectification de l'alcool, dans le but d'obtenir de l'alcool anhydre. Il en est résulté que la chaux vive, que l'on fait agir sur de l'alcool pendant un ou deux jours, à une température de

(1) Ann. der Pharm., xxx, 256.

+ 30°, exerce une action beaucoup plus énergique que le chlorure calcique, qui présente, à côté de cela, le désavantage de retenir de l'alcool à l'état de combinaison chimique. Cependant, pour faire usage de la chaux avec quelque avantage, il faut que l'alcool soit déjà assez concentré. On se le procure le mieux, dans cet état, en le soumettant préalablement à la distillation sur du carbonate potassique, qui le livre à une concentration de 94 à 95 p. 100, sans perte. Après cela, on le rectifie à plusieurs reprises sur de la chaux vive, dont on prend 500 grammes par litre d'alcool.

Produits de la métamorphose de l'alcool ; 1° par l'acide sulfurique. — On sait que lorsqu'on emploie de l'alcool et de l'acide sulfurique pour préparer l'éther par la méthode ancienne, l'acide devient noir et épais vers la fin de l'opération, et dépose, quand on l'étend d'eau, une matière noire volumineuse qui n'a pas été examinée jusqu'à présent. MM. *Lose* (1) et *Erdmann* (2) ont analysé ce corps et montré qu'il est composé de carbone, d'hydrogène, de soufre et d'oxygène, combinés d'une manière toute particulière.

M. *Lose* se le procura de la manière suivante : il chauffa à + 150° de l'acide sulfurique, distillé de 1,84 p. sp., dans une cornue qu'il remplit à moitie, et y fit entrer des vapeurs d'alcool anhydre bouillant. Au bout de peu de temps, il se dégagea du gaz oléfiant, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'huile de vin et de l'eau, qui passèrent dans le récipient. On maintint la température à + 160°, jusqu'à ce que la masse se fût suffisamment épaissie et que l'alcool passât inaltéré : à cette époque, on arrêta l'opération. Il ne se produisit point d'éther. Après le refroidissement, on ajouta de l'eau à la masse dans la cornue ; on filtra et on lava la masse insoluble sur le filtre, tant que l'eau de lavage produisit de précipité dans le chlorure barytique, et jusqu'à ce qu'elle fut devenue brunâtre. Quand elle est sèche, elle se présente sous forme d'une masse d'un noir pur, avec une cassure éclatante. Elle possède la propriété bizarre que, lorsqu'on la chauffe dans un creuset de platine ouvert, elle brûle au commencement, mais se transforme bientôt en une masse grise, analogue aux cendres, et qui ne brûle pas davantage, même quand on continue la calcination pendant plusieurs heures. Ce n'est qu'en la sortant du creuset, la réduisant en poudre fine et l'humectant de temps en temps, avec de l'acide nitrique concentré, qu'on réussit enfin à la brûler sans qu'elle laisse de résidu. Ce corps noir est, du reste, entièrement indifférent à tous les réactifs. Les alcalis, soit caustiques, soit carbonates, sont sans action, même avec le concours de l'ébullition. Pendant sa fusion avec l'hydrate potassique, il

(1) Pogg. Ann., XLVII, 619.
(2) Journ. für pr. Chemie, XV, 14.

se dégage des gaz inflammables, et l'alcali se réduit à l'état de sulfure et de sulfate.

L'acide nitrique finit par le décomposer et le détruit par une ébullition très-prolongée. Soumis à la distillation sèche, il produit de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, de l'eau et un sublimé de soufre.

La moyenne de quatre analyses donne :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	62,763	27	62,617
Hydrogène. . .	4,014	21	3,975
Soufre.	6,226	1	6,105
Oxygène. . . .	26,997	9	27,303

M. *Lose* propose la formule rationnelle 9 C^3 H + S O^3 + 6 H^2 O. Il y a cependant quelques difficultés à admettre cette formule, car 6 atomes d'eau qu'on ne peut pas chasser et 21 atomes d'hydrogène ne sont guère probables; et quand, à côté de cela, la quantité d'hydrogène obtenue dans les analyses varie de 3,79 à 4,25 p. 100, on pourrait bien l'exprimer par les nombres plus probables de 20 ou 22 atomes, c'est-à-dire 10 ou 11 équivalents.

M. *Erdmann* trouva par l'analyse 75,5 de carbone, 5,7 d'hydrogène, 15,169 d'oxygène et 3,631 de soufre. Il envisagea le corps gris cendré comme un résidu de sulfates provenant de ce que l'acide sulfurique qu'il avait employé n'était pas distillé; ce corps faisait 17,5 p. 100 et a été retranché à la combustion. En calculant les résultats de l'analyse de M. *Erdmann* d'après toute la quantité soumise à la combustion, sans avoir égard aux cendres qui pourraient rester, on arrive à 62 476 de carbone, 4,571 d'hydrogène, 6,744 de soufre et 26 209 d'oxygène; résultat qui se rapproche assez de l'analyse de M. *Lose* pour qu'on puisse admettre que, quelque soit d'ailleurs la constitution de ce corps, sa composition en 100 parties est déterminée d'une manière approchée.

2° Par l'acide nitrique.—M. *Golding Berg* (1) a fait quelques expériences sur la réaction que l'acide nitrique exerce sur l'alcool, et a montré qu'au premier moment il se produit du nitrite éthylique et de l'acide saccharique (acide malique artificiel); que plus tard il se forme de l'aldéhyde et de l'acide oxalique, mais que la formation de l'aldehyde ne commence que lorsque le dégagement d'éther cesse.

3° Par l'acide surchlorique.—M. *Weppen* (2) a prouvé, sous la direction de M. Wœhler, que lorsqu'on distille de l'acide surchlorique concentré avec le double de son volume d'alcool à 90 p. 100, il se forme

(1) L. and E. Phil. Mag., XIV, 324.
(2) Ann. der Pharm., XXIX, 317.

de l'éther ordinaire, et que lorsqu'on concentre trop la liqueur, il se dégage une vapeur blanche qui rappelle l'odeur de l'huile de vin; la masse noircit, mais l'acide surchlorique ne se décompose pas. En ajoutant à cette époque une nouvelle portion d'alcool, on obtient de nouveau de l'éther comme avec de l'acide sulfurique. La liqueur ne renferme pas de combinaison d'oxyde éthylique avec l'acide correspondant à l'acide sulfovinique. Cette expérience est très-remarquable sous deux rapports, d'abord parce qu'un acide qu'on devrait croire susceptible de se décomposer si facilement ne cède point d'oxygène, et en second lieu, parce qu'elle montre qu'une combinaison correspondante à l'acide sulfovinique, pour donner naissance à l'éther, n'est pas nécessaire à sa production.

Acide sulféthionique. — Dans le Rapport précédent j'ai rendu compte des résultats de quelques expériences de M. *Magnus* sur la réaction de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool anhydre. Il en a actuellement publié (1) les détails. Voici la méthode qu'il a suivie pour obtenir la combinaison cristallisée de l'acide avec l'alcool. On condense une certaine quantité de vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un flacon à large ouverture, fermé hermétiquement, et dans lequel on introduit ensuite un tube de verre de 1/2 pouce d'ouverture et rempli à moitié d'alcool anhydre; après quoi l'on referme de nouveau exactement. L'alcool absorbe les vapeurs de l'acide, et celui ci celles de l'alcool, jusqu'à ce que la réaction reciproque cesse. On transporte dès lors le tube dans un second flacon qui remplit les mêmes conditions que le premier, et quand l'action a cessé on le fait passer dans un troisième. L'alcool se trouve, à la fin de l'opération, transformé en une masse cristalline humide qui répand des vapeurs à l'air. Il ne se dégage pas trace d'acide sulfureux pendant la réaction. Pour dépouiller les cristaux de l'excès d'acide, on les place sur une plaque de porcelaine, bien sèche et non vernie, qu'on met elle-même, en perdant le moins de temps possible, dans le vide sur de l'acide sulfurique. La plaque de porcelaine boit le liquide, et l'acide sulfurique anhydre qui s'évapore est absorbé par l'acide sulfurique concentré qui se trouve au-dessous. Cette dernière opération exige plusieurs jours, et lorsque la plaque n'est pas assez épaisse, il faut étendre les cristaux successivement sur d'autres plaques. Quand ces cristaux sont secs, ils ne fument pas à l'air et attirent l'humidite beaucoup moins rapidement. Chauffés avec précaution, ils fondent et se prennent par le refroidissement en masse cristalline, quand on les met en contact avec l'eau, l'alcool ou l'éther; ils s'échauffent et changent de composition. L'eau les transforme en un mélange d'acide éthionique et d'acide sulfurique hydraté.

(1) Pogg. Ann., XLVII, 509.

D'après l'analyse ils sont composés de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	12,91	1	12,955
Hydrogène.	2,45	2	2,115
Acide sulfurique. .	85,91	1	84,950

Leur formule est par conséquent $CH^2 + SO^3$. Pour leur donner naissance, 1 atome d'alcool $C^2 H^6 O$ se décompose en 1 atome d'eau et 2 atomes de CH^2, d'où il résulte 1 atome H^2OSO^3 et 2 atomes de $CH^2 SO^3$. M. *Magnus* a désigné cette combinaison par *sulfate carbylique* ou *carbydique*, de carbo et hydrogenium. Ce nom devrait peut-être, dans la suite, être remplacé par un nom plus convenable.

La décomposition que ces cristaux éprouvent par l'eau, s'effectue entre 4 atomes de $CH^2 SO^3$ et 3 atomes d'eau, de telle façon que les éléments de 1 atome d'eau se combinent sous forme d'hydrogène et d'oxygène avec 4 CH^2 pour former $C^4 H^{10} O$ de l'oxyde éthylique, et les 2 autres atomes s'associent à l'acide sulfurique, de sorte que de 4 $CH^2 SO^3 + 3 H^2 O$, il résulte $C^4 H^{10} O$ 2 $S O^3$ + 2 H^2OSO^3. Cette combinaison est l'acide éthionique, dans lequel les 2 atomes d'eau peuvent être remplacés par 2 atomes de bases, pour former les éthionates dont la formule s'exprime par

$$^{4}_{10}\text{EO } 2\ SO^3 + 2\ R\ SO^3.$$

L'acide isolé ne supporte la concentration, ni dans le vide, ni par l'évaporation à l'aide de la chaleur, sans se décomposer en 1 atome d'acide iséthionique et 2 atomes d'acide sulfurique hydraté.

On se procure les sels de l'acide qui nous occupe en mélangeant la dissolution dans l'eau des cristaux et du résidu de l'acide dans les flacons, d'abord avec de l'alcool anhydre, puis avec de l'eau, et les saturant ensuite par du carbonate barytique. On obtient les sels avec les autres bases, par la double décomposition du sel barytique purifié par les sulfates de ces bases.

M. *Magnus* a décrit les sels que nous allons énumérer :

Le *sel potassique* cristallise facilement et ne renferme pas d'eau qu'on puisse chasser par la chaleur ou en le séchant dans le vide. Il ne perd pas de son poids avant d'entrer en ébullition, mais alors il se boursoufle fortement, et dégage, entre autres produits, un sublimé de soufre.

Le *sel sodique* cristallise facilement et distinctement. Les cristaux ne perdent pas de leurs poids au-dessous de 150° ; mais aux environs de cette température ils commencent à se décomposer. L'analyse montre cependant qu'ils renferment 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de plus que le sel potassique, et qui probablement s'y trouvent à l'état d'eau de cristallisation.

Le *sel ammonique* cristallise facilement et jusqu'à la dernière goutte.

Le *sel barytique* exige beaucoup de soin pour sa préparation. On le concentre à une douce chaleur qui ne doit pas dépasser 100°, et quand il commence à se déposer, on ajoute à la liqueur de l'alcool anhydre qui précipite l'éthionate barytique, et l'on cesse d'en ajouter quand le liquide clair a atteint un poids spécifique de 0,9, parce qu'à partir de ce moment il se précipiterait aussi de l'iséthionate barytique. Si l'on ne fait pas usage d'alcool anhydre, on obtient une masse liquide trop considérable, et il reste une plus grande quantité d'éthionate barytique dans la dissolution. On lave le précipité volumineux et léger avec de l'alcool à 65 p. 100. Cependant, pour l'obtenir bien pur, il est nécessaire de le dissoudre à plusieurs reprises dans un peu d'eau et de le précipiter par de l'alcool, et pour le délivrer de ce dernier qu'il retient opiniâtrement, on le dissout dans un peu d'eau et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Quand il est pur, il produit une dissolution concentrée avec 10 parties d'eau à + 20°. Cette dissolution est d'autant plus sensible à la chaleur qu'elle est plus concentrée, et elle se transforme facilement par l'ébullition en sulfate et iséthionate barytique; le sel sec éprouve même cette décomposition à 100°.

Les *sels calcique* et *plombique* sont cristallisables et ressemblent au sel barytique.

Le *sel cuivrique* ne cristallise que difficilement.

Deux de ces sels ont été soumis à l'analyse et ont fourni les résultats suivants :

	Sel potassique.			Sel sodique.		
	Trouvé.	At.	Théorie.	Trouvé.	At.	Théorie.
Carbone.	8,422	4	8,570	9,146	4	9,080
Hydrogène. . . .	1,744	10	1,708	2,271	12	2,224
Oxygène.		1	2,758		2	5,940
Acide sulfurique.		2	27,442		2	29,767
Sulfate.	59,700	2	59,742	52,230	2	52,989

Quant à l'interprétation de la composition de ces sels que j'ai donnée dans le Rapport précédent, p. 542 (éd. s.), je rappellerai que, puisque il est évident que le sel sodique renferme de l'eau qu'il n'abandonne qu'en se décomposant entièrement, il est fort possible qu'il en soit de même avec le sel potassique, de sorte que si ce dernier renferme 1 atome d'eau sur 2 atomes de sel, on peut simplifier la formule de l'acide éthionique et la réduire à $C^2 H^4 SO^3 + H^2 O SO^3$, c'est-à-dire à de l'acide sulfélaylique. Mon intention, en faisant cette remarque, n'est point de donner la préférence à cette opinion plutôt qu'à celle de M. *Magnus*, au moins tant que l'on n'aura pas démontré la présence de l'eau dans le sel potassique.

M. *Magnus* a fait aussi quelques expériences sur ce sel pour découvrir

la présence de l'acide hyposulfurique, d'après la méthode de M. *Liebig*, en le fondant à une chaleur modérée avec de l'hydrate potassique. Il a montré que l'ethionate potassique produit également, dans cette circonstance, du sulfite potassique. Mais ces expériences paraissent conduire à la véritable explication de la réaction qui a lieu, d'où il résulte que cet essai ne donne aucun éclaircissement sur le degré d'oxydation du soufre que la combinaison renferme. Quand on fond ensemble de l'éthionate ou de l'iséthionate potassique avec de l'hydrate potassique jusqu'à consistance molle, la potasse ne se combine qu'à une partie de l'acide sulfurique; mais, en chauffant le mélange jusqu'à la fusion, on obtient deux fois plus d'acide sulfurique en combinaison avec la potasse, c'est-à-dire presque la quantité qu'on doit obtenir. En examinant attentivement ce qui se passe, on reconnaît que l'acide sulfurique, combiné à la substance organique, perd la propriété d'entrer en combinaison avec des bases au moment où il est mis en liberté, qu'il éprouve une réduction partielle de la part de la substance organique, en vertu de laquelle il passe à l'état d'acide sulfureux, avant que toute la quantité d'acide sulfurique ait eu le temps de se dégager complétement de la substance organique, et que c'est cet acide sulfureux qu'on retrouve dans l'alcali. M. *Magnus* suppose néanmoins qu'il se forme en premier lieu du sulfite potassique dont l'acide sulfureux s'oxyde plus tard aux dépens de l'oxygène de la matière organique, ce qui paraîtrait plutôt moins probable.

M. *Régnault* avait observé (Rapp. 1838, p. 483, éd. s.) que le gaz d'élaylique et l'acide sulfurique anhydre produisent, par leur réunion, une combinaison cristalline composée de $C^2 H^4 S O^3$ partageant toutes les propriétés du corps décrit par M. *Magnus*. Selon M. *Magnus*, sa formule est inexacte en ce qu'elle donne 1 atome d'acide sulfurique de moins ou 1 atome de $C H^2$ de plus qu'il ne faudrait. Il a préparé et analysé cette combinaison, et l'a trouvé composée comme la précédente. Il a aussi essayé, mais en vain, de produire l'acide althionique, et, n'obtenant constamment qu'un mélange d'acide éthionique et d'acide iséthionique, il en a conclu qu'il ne constitue pas un acide particulier.

4° Par l'éponge de platine incandescente. — M. *Mertens* (1), aidé par M. *Stass*, a continué ses expériences, que nous avons mentionnées dans le Rapport 1838, p. 432 (éd. s.), sur les produits qu'engendre la combustion incomplète de l'alcool. Il a obtenu de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'aldéhyde et un autre acide qui jouit de la propriété, quand on le sature par de l'oxyde argentique et qu'on élève légèrement sa température, de réduire l'oxyde à l'état métallique sans dégagement de gaz, et de fournir dans la liqueur de l'acétate argentique. En neutralisant cet acide par de l'oxyde cuivrique, on obtient un sel qui

(1) Journ. für pr. Chemie, XVIII, 372.

dépose de l'oxyde cuivreux quand on le chauffe et qui laisse de l'acétate cuivrique dans la dissolution. Ces propriétés s'accordent parfaitement avec celles de l'acide acétyleux, et confirment l'idée de M. *Liebig* que cet acide est l'élément caractéristique de l'acide lampique.

ÉTHER ET COMBINAISON D'OXYDE ÉTHYLIQUE; THÉORIE DE L'ÉTHÉRIFICATION. — M. *H. Rose* (1) a exposé une opinion sur la formation de l'éther par l'acide sulfurique et l'alcool, qui se rapproche de la théorie de M. *Liebig* sous quelques rapports, et que nous allons rapporter en peu de mots. L'alcool est l'hydrate de l'oxyde éthylique. L'acide sulfurique décompose cet hydrate en eau qui s'unit à l'acide sulfurique $5 H^2 O S O^3$, et oxyde éthylique qui donne naissance à $4/10$ $E O S O^3 + H^2 O S O^3$. Ce mélange se décompose ensuite sous l'influence de la chaleur : une partie de l'eau de $H^2 O S O^3$ précipite ; on sépare l'oxyde éthylique dans $E O S O^3$; il se forme $H^2 O S O^3$, et l'oxyde éthylique, mis en liberté, s'échappe à l'état de gaz. Ce serait donc, dans ce cas, sur la décomposition de l'acide sulfovinique par l'eau que reposerait l'éthérification, tout comme l'eau sépare les oxydes tannique, bismuthique et antimonique de leurs dissolutions dans les acides.

Cette théorie ne se distingue de celle de M. *Liebig* qu'en ce qu'elle attribue à la présence de l'eau le rôle de séparer l'oxyde éthylique que M. *Liebig* attribue à la température seule. M. *Rose* ajoute que cette théorie de l'éthérification n'est applicable qu'à la production de l'éther par l'alcool et l'acide sulfurique. Mais la théorie de l'éthérification de l'alcool doit être la même pour tous les corps acides qui engendrent de l'éther avec l'alcool. Si d'après l'une ou l'autre méthode on peut obtenir de l'éther sans qu'il se forme simultanément un corps analogue à l'acide sulfovinique, cela prouve que la formation de l'acide sulfovinique est un phénomène qui peut naître par la réaction, mais dans lequel on ne doit pas chercher la cause de l'éthérification. Nous savons, par exemple, que l'acide fluoborhydrique produit de l'éther par son contact avec l'alcool, et nous venons de voir que l'acide surchlorique donne lieu au même phénomène sans qu'on puisse découvrir la présence d'une combinaison entre ces acides et l'oxyde éthylique. Mais les forces qui sont en activité quand on fait usage de ces derniers acides, quelles qu'elles soient, doivent aussi présider pendant la réaction qu'exerce l'acide sulfurique, et déterminer la formation de l'oxyde éthylique qui fait partie de l'acide sulfovinique.

Les idées de MM. *Liebig* et *Rose* peuvent être exactes quand il s'agit de mettre en évidence la réaction en vertu de laquelle l'oxyde éthylique se dégage de sa combinaison avec l'acide sulfurique, mais elles ne donnent pas d'explications exactes sur la cause de la métamorphose de l'alcool en oxyde éthylique et eau.

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 463.

Nitrite éthylique. — M. *Liebig* (1) a indiqué la méthode suivante pour préparer le nitrite éthylique, appelé ordinairement éther nitrique. On chauffe ensemble, dans une cornue, 1 partie d'amidon avec 10 parties d'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,3. Le col de la cornue communique, au moyen d'un tube de 24 à 36 pouces de long, avec le fond d'un flacon à deux tubulures, par un bouchon qui ferme hermétiquement. On refroidit ce tube pendant l'opération en l'entourant de chiffons humides. Dans le flacon, on introduit un mélange de 2 parties d'alcool à 85 p. 100 avec 1 partie d'eau; le flacon lui-même est placé dans un vase rempli d'eau froide. De l'autre tubulure part un tube qui va rejoindre un réfrigérant muni d'un récipient pour recueillir l'éther.

L'amidon ramène l'acide nitrique à l'état d'acide nitreux, qui se dégage et se rend dans l'alcool aqueux qu'il transforme aussitôt en éther, avec un si grand développement de chaleur, qu'il faut le maintenir soigneusement à une température qui ne dépasse pas 17 à 18 degrés. Le nouvel éther est gazeux à cette température, il passe dans le réfrigérant, et coule dans le récipient sous forme d'un filet continu, de sorte qu'on en retire abondamment. Il renferme un peu d'alcool qu'on enlève par l'eau, et l'eau adhérente, à son tour, s'enlève par une digestion sur du chlorure calcique fondu.

Le nitrite éthylique est jaune-pâle et jouit d'une odeur de pomme de reinette fort agréable. Sa pesanteur spécifique est 0,947 à + 15°; il entre en ébullition à + 16°, 4. Pour reconnaître s'il est pur, on n'a qu'à le mélanger avec une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, il doit déposer du nitrite potassique sans se colorer. L'éther nitrique ordinaire entre en ébullition entre 21° et 22°; il renferme de l'aldéhyde, et, pour cette raison, devient brun par une dissolution d'hydrate potassique dans l'alcool.

Acétate éthylique. — M. *Bette* (2) a montré que l'on peut employer l'acétate plombique avec le même avantage que l'acétate sodique. Pour préparer l'éther acétique, il faut toutefois avoir soin de prendre deux fois plus d'acide sulfurique pour décomposer le sel plombique, attendu que la quantité qui suffit pour l'acétate sodique ne peut pas transformer tout l'alcool en éther.

M. *Liebig* (3) emploie, pour sa préparation, 15 parties d'acide sulfurique, 6 parties d'alcool à 0,833, et 10 parties de sulfate sodique. On prive l'éther de l'excès d'acide par la digestion avec l'hydrate calcique, et de l'eau et de l'alcool en le rectifiant sur son poids de chlorure calcique.

(1) Ann. der Pharm., xxx, 142.
(2) Ibid., xxxi, 204.
(3) Ibid., xxx, p. 144.

Cinnamate éthylique. — MM. *Herzog* (1), *Marchand* (2) et *Plantamour* sont parvenus au même résultat par leurs recherches sur le cinnamate éthylique. On le prépare en distillant ensemble 2 parties d'acide cinnamique, 4 parties d'alcool anhydre et 1 partie d'acide chlorhydrique, et cohobant plusieurs fois le produit de la distillation. L'éther est peu volatil et reste dans la cornue. On enlève l'acide chlorhydrique avec de l'eau, et on distille ensuite l'éther sur de l'oxyde plombique, sans recueillir les premières portions qui ne sont que de l'eau.

Il est limpide, légèrement jaunâtre, il jouit d'une odeur et d'une saveur aromatiques qui rappellent la cannelle; son poids spécifique est 1,13, et son point d'ébullition + 260°. Il se dissout très-peu dans l'eau pure, mais facilement dans un mélange d'eau et d'alcool. La potasse caustique le décompose facilement en acide cinnamique et alcool. D'après M. *Marchand*, il paraît qu'il forme une combinaison particulière avec l'ammoniaque. L'acide nitrique fumant ne l'altère pas sensiblement.

Il se compose de :

	M. Herzog.	M. Marchand.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	75 213	75,32	22	75,362
Hydrogène. . .	6,947	6,89	24	6,711
Oxygène. . . .	17,890	17,79	4	17,927

$= C^4 H^{10} O + C^{18} H^{14} O^3$.

Hippurate éthylique. — M. *Stenhouse* (3) a préparé et analysé l'hippurate éthylique dans le laboratoire de M. *Liebig*. Pour se le procurer, il dissout de l'acide hippurique dans de l'alcool à 0,815, et distille ce mélange en le faisant traverser par un courant d'acide chlorhydrique et cohobant plusieurs fois le produit de la distillation. Cette opération exige plusieurs heures avant que tout l acide hippurique soit combiné avec l'oxyde éthylique.

La liqueur, dans la cornue, devient épaisse et oléagineuse, et dépose, après l'opération, un liquide incolore et oléagineux qui cristallise ensuite en longues aiguilles blanches, soyeuses et grasses au toucher. Il n'a pas d'odeur, mais sa saveur est âcre et analogue à l'huile de térébenthine. Il ne rougit pas le tournesol après avoir été bien lavé ; il est peu soluble dans l'eau froide et un peu plus dans l'eau chaude. L'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions, et le déposent, par l'évaporation, sous forme cristalline. Quand on ajoute un peu d'eau à sa dissolution alcoolique, il cristallise en étoiles formées d'aiguilles d'un demi-pouce de long. Son poids spécifique est 1,043 à + 23° ; il fond à + 44°, et atteint, par le refroidissement, une température de + 32° avant de se

(1) Archiv. der Pharm., XVII, 72.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 429.
(3) Ann. der Pharm., XXXI, 148.

figer. Il ne supporte pas la distillation sans se décomposer, et répand alors une odeur d'huile d'amandes amères. Quand on le chauffe au contact de l'air, il dégage d'abord des vapeurs d'acide benzoïque, s'enflamme ensuite, et brûle avec une flamme fuligineuse et lumineuse. La potasse caustique, ainsi que l'ammoniaque, le transforment en acide hippurique et alcool. L'acide nitrique, à l'aide d'une douce chaleur, le décompose : il se dépose d'abord de l'acide hippurique qui se transforme successivement, par l'action prolongée de l'acide nitrique, en acide benzoïque, et, plus tard, en acide nitrobenzoïque. L'acide sulfurique noircit et en sépare de l'acide benzoïque. L'acide chlorhydrique bouillant sépare de l'acide hippurique et un peu d'acide benzoïque. Le chlore le décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique, et produit un corps particulier incolore et cristallisé qui n'a pas encore été examiné.

L'hippurate éthylique est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	64,06	22	64,16
Hydrogène. .	6.45	26	6,18
Azote.	5,96	2	6,75
Oxygène. . .	23,53	6	23,91

$= C^4 H^{10} O + C^{18} H^{16} N^2 O^5$.

Action du chlore sur les éthers ; expériences de M. Malaguti. — Dans le Rapport de 1837, p. 407 (éd. s.), j'ai parlé de quelques expériences de M. *Malaguti* sur les produits de la réaction du chlore sur l'éther. M. *Malaguti* a depuis lors continué ses expériences et les a publiées dans leur ensemble (1) ; les résultats auxquels il est arrivé appartiennent au nombre des productions les plus intéressantes de l'année.

On sait, d'après des expériences plus anciennes, que, lorsqu'on soumet l'éther à l'action du chlore sans avoir soin de prolonger l'opération jusqu'à la fin de la réaction, on obtient, outre le chlorure éthylique, un corps pesant oléagineux qui a été désigné par éther muriatique pesant, et qui renferme de l'aldéhyde, du chloral, du surchloride formylique, et d'autres combinaisons alors inconnues. M. *Malaguti* a montré, par ses premiers essais, qu'on peut séparer de ce corps un liquide oléagineux dont la composition peut être représentée par $C^4 H^6 Cl^2 O$; je remarquai alors (Rapport 1838) qu'on pouvait le considérer comme $= C^2 H^6 O + 2 C Cl^2$, c'est-à-dire comme une combinaison de 1 atome d'oxyde méthylique avec 2 atomes de chlorure carbonique ; mais sa véritable composition est $C^4 H^6 O^3 + 2 C^4 H^6 Cl^6$, c'est-à-dire 1 atome d'acide acétique anhydre et 2 atomes de surchlorure acétylique. Cette combinaison est le dernier produit de la réaction du chlore ; elle n'en est plus altérée,

(1) Ann. de ch. et de ph., LXX, 337.

même par un contact très-prolongé. On se procure cette combinaison de la manière suivante.

On introduit 100 grammes d'éther, par exemple, dans un vase qu'on entoure d'un mélange froid artificiel qui maintient l'éther à plusieurs degrés au-dessous de 0°, et l'on y fait passer un courant de chlore sec. Le chlore est entièrement absorbé au commencement, et, si l'on ne refroidissait pas suffisamment, il pourrait se développer une chaleur nuisible au succès de l'opération. Le liquide jaunit et augmente de volume. Après quelques heures, la liqueur est tellement saturée d'acide chlorhydrique, que ce dernier s'échappe à l'état de gaz.

Plus tard, le gaz acide chlorhydrique est accompagné de chlorure éthylique qu'on peut recueillir séparément en faisant passer le gaz dans de l'eau à + 20° dans un appareil convenable; l'eau absorbe l'acide chlorhydrique et laisse passer le chlorure éthylique que l'on recueille.

C'est surtout à cette époque qu'il faut avoir soin de refroidir parfaitement. Le dégagement d'acide chlorhydrique, qui, au commencement, était si violent, diminue peu à peu, et celui du chlorure éthylique cesse entièrement; l'action du chlore elle-même devient plus lente. On entoure le vase qui renferme l'éther avec de l'eau, à la température de l'air, et on élève peu à peu la température de cette dernière jusqu'à + 90°, en continuant le dégagement rapide du chlore. Après 36 ou 38 heures, on porte l'eau à l'ébullition pendant un petit moment : il suffit de prolonger l'action du chlore pendant 40 heures pour achever complétement sa réaction sur la quantité d'éther employée.

On obtient ainsi un liquide jaune, acide, fumant, plus pesant que l'eau, que l'on chauffe au bain-marie, dans une capsule bien plate, pour chasser tous les produits volatils et la majeure partie de l'acide chlorhydrique. Quand cette température n'est plus suffisante, on la pousse au-dessus de 100°, avec la précaution de refroidir rapidement le produit dès que sa couleur commence à devenir plus foncée : cette coloration a lieu ordinairement entre + 135° et + 142°. On verse le liquide, alors encore acide et fumant, dans de l'eau, d'où il résulte une diminution de volume et de fluidité, et une augmentation de pesanteur spécifique. Après des lavages répétés à l'eau pure, on réussit à l'obtenir parfaitement neutre et jouissant d'une odeur agréable : il ne reste plus qu'à le sécher dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de l'hydrate calcique.

Ce composé est un liquide clair et incolore; son odeur et sa saveur rappellent le fenouil; son poids spécifique est 1,5008 : il se décompose et noircit quand on le chauffe jusqu'à l'ébullition. Il se décompose sous l'eau en acide chlorhydrique et acide acétique; mais, comme ces deux corps se dissolvent dans l'eau, la partie qui n'a pas subi de décomposition conserve sa pureté primitive. Avec l'acide sulfurique concentré, il noircit, s'épaissit et dégage de l'acide chlorhydrique. On obtient un peu

de chloral, en soumettant ce mélange à la distillation. Une dissolution d'hydrate potassique dans l'eau exerce une action un peu plus rapide que l'eau pure, et produit du chlorure potassique et de l'acétate potassique. L'hydrate potassique, dissous dans l'alcool, se décompose sur-le-champ, et, si on étend la liqueur avec de l'eau, sans chauffer préalablement, il se dépose une petite quantité d'un corps oléagineux, qui est du surchlorure formylique, et qui, selon toute apparence, n'est contenu que comme mélange mécanique, que les méthodes de purification n'ont pu chasser entièrement.

M. *Malaguti* a tâché de montrer qu'il s'y trouve encore un autre corps étranger, au moins dans le produit brut de la réaction du chlore, savoir $C^2 H^4 O + C^2 H^4 Cl^2$, ou l'oxychlorure élaylique. Ce corps serait un produit de la première réaction du chlore, en vertu de laquelle l'équivalent d'hydrogène de l'éther serait échangé contre l'équivalent de chlore, et dont l'action subséquente du chlore serait empêchée par le reste de la masse qui l'entoure. Il devrait se décomposer par l'eau en acide chlorhydrique et en aldéhyde, que l'on retrouve en effet dans l'eau de lavage, et par le chlore en chloral. On a du reste, depuis long-temps, donné une explication satisfaisante de la formation de l'aldéhyde et du chloral.

L'analyse de cette nouvelle combinaison a fourni :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone	22,83	4	12	23,01
Hydrogène. . .	2,95	6	18	2,81
Chlore.	67,20	4	12	66 63
Oxygène. . . .	7,02	1	3	7,55

M. *Malaguti* explique la formation de ce composé d'après la théorie des substitutions : il l'appelle *éther chloruré*, et le considère tout simplement comme un éther dans lequel 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 4 atomes de chlore, qui jouent dans la nouvelle combinaison le même rôle que l'hydrogène jouait dans l'ancienne. C'est un cas de métalepsie complète avec conservation du type chimique, comme nous en pouvons juger d'après l'explication (p. 100) de M. *Dumas*. Si, d'un autre côté, l'on compare les réactions de l'oxyde étylique et de ce nouveau corps avec les réactifs, on reconnaît bientôt combien les faits s'accordent mal avec cette théorie. L'eau ne décompose pas l'oxyde étylique, mais le chlore joue son rôle : il décompose l'eau, forme de l'acide chlorhydrique et prend la place de l'oxygène ; d'où il résulte de l'acide acétique, tout comme il arrive avec les chlorures de radicaux, qui donnent naissance à des acides. Il est donc évident que la combinaison doit contenir du surchlorure acétylique ; or ce dernier appartient en effet à la classe des combinaisons qui devraient s'appeler acide acétylique, où 2 atomes d'oxygène

sont remplacés par 2 équivalents de chlore, en supposant à la théorie des substitutions un esprit un peu moins anti-chimique.

Nous savons, d'après ce que j'en ai dit dans le Rapport précédent, p. 356, (éd. s.), que ces composés sont des combinaisons formées par l'acide anhydre et le surchlorure, et qu'elles peuvent se présenter dans des rapports atomiques variables. On voit immédiatement ici que le corps qui nous occupe se compose de :

1 atome acide acétique	=	$4 C + 6 H + 3 O$
2 atomes surchlorure acétique	=	$8 C + 12 H + 12 Cl$
	=	$12 C + 18 H + 12 Cl + 3 O$

Sous cette forme, la décomposition qu'il éprouve par l'eau et l'alcali saute aux yeux. Il est difficile de trouver des noms convenables pour ce genre de combinaisons.

J'ai réfléchi pendant long-temps dans le but de trouver pour ces combinaisons une nomenclature telle que le nom exprimât en même temps la composition. On peut bien en trouver une semblable, mais les noms sont longs et sonnent mal. On peut, par exemple, désigner par *oxychlorure* la combinaison d'un oxyde au minimum avec un chlorure au minimum; *oxychloride*, la combinaison de l'oxyde au maximum avec le chlorure au maximum; *acichlorure* et *acichloride*, les combinaisons d'un acide à deux degrés d'oxydation différents, avec les surchlorures correspondants. On peut ensuite exprimer, par des nombres grecs, lequel des deux corps entre dans la combinaison par multiple. Ainsi, par exemple, *sulfo-di-acichloride* et *sulfo-penta-acichloride*, seraient les deux combinaisons connues du soufre $S^2 O^3 S Cl^6$ et $S^5 O^3 S Cl^6$; *chromo-di-acichloride*, la combinaison connue du chrôme.

D'après cette nomenclature, le nom du composé qui nous occupe serait *acétylacidichloride*. Mais il vaut mieux, au lieu d'employer des noms aussi longs et difficiles à prononcer, dire simplement le nombre des atomes, et, quand on écrit, on ajoute la formule au nom générique.

Je crois, par conséquent, que ce qu'il y a de mieux à faire est de s'en tenir actuellement aux noms oxychlorure, oxychloride, acichlorure, acichloride, et de désigner l'espèce au moyen de la formule, au lieu de forger des noms pour chaque combinaison.

Le potassium est sans action sur cet acétylacichloride à froid; mais une douce chaleur suffit pour le recouvrir d'une couche de chlorure potassique qui arrête la réaction, de sorte qu'il faut y mettre du potassium nouveau. Il se dégage dans cette opération un gaz permanent, insoluble dans l'eau, que M. *Malaguti* a fait passer sur de l'oxyde cuivrique incandescent. Il en a obtenu du chlore, de l'hydrogène et du carbone, à peu près dans la proportion de $C^4 H^6 Cl^2 O$. La combinaison se transforme

ainsi en acétylacichlorure = $C^4 H^6 O^2 + C^4 H^6 Cl^4$, c'est-à-dire en un composé formé de 1 atome d'acide acétyleux et de 1 atome de surchlorure acétyleux.

ACÉTYLACISULFIDE. — Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'acétylacichloride maintenu à 100° dans une cornue, il distille une nouvelle combinaison ; mais la masse devient bientôt visqueuse et foncée, de sorte que le gain est peu considérable. Après un ou deux jours, le produit de la distillation se fige en une masse molle et cristalline. On exprime les cristaux dans du papier joseph, pour en extraire le corps huileux qui les souille, et dont M. *Malaguti* ne parle point ; on les dissout dans un peu d'alcool bouillant, et l'on obtient par le refroidissement des cristaux aciculaires, qui ont souvent deux à trois lignes de long. On abandonne ensuite la dissolution à l'évaporation spontanée, tant qu'il se dépose de ces aiguilles ; cela posé, on décante l'eau-mère, qui dépose actuellement des lamelles très-déliées d'une autre combinaison très soluble dans l'alcool, que l'on obtient pure et privée de la combinaison aciculaire en la soumettant à des cristallisations réitérées.

La composition de ces deux combinaisons est très-intéressante : elles renferment toutes deux une combinaison de sulfide acétylique avec le chlorure et l'acide. Les aiguilles sont l'*acétylacisulfide,* et résultent de la combinaison précédente, dans laquelle tout le chlore est remplacé, équivalent pour équivalent, par du soufre : elles sont incolores, possèdent une odeur analogue au chlorure de soufre, mais ne contiennent pas de chlore ; elles fondent entre 120° et 125°, et se prennent par le refroidissement en masse cristalline dure et cassante. Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, et produisent, par leur décomposition par l'hydrate potassique dissous dans l'alcool, de l'acétate potassique et du sulfure potassique.

Elles se composent de :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone	35,86	4	12	36,16
Hydrogène. . .	4,58	6	18	4,42
Soufre	47,26	2	6	47,58
Oxygène	12,30	1	3	11,84

M. *Malaguti* appelle cette combinaison *éther sulfuré,* et la considère comme de l'éther dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de soufre, qui jouent le rôle de l'hydrogène. Il est évident, d'après la réaction à laquelle elle donne lieu avec la potasse caustique, qu'elle se compose de sulfide acétylique, c'est-à-dire de la combinaison d'acétyle et de soufre, qui correspond à l'acide acétique, plus d'acide acétique anhydre, de la manière suivante :

1 atome acide acétique	= 4 C +	6 H		+ 3 O	
2 atomes sulfide acétylique	= 8 C +	12 H +	6 S		
1 atome aeisulfide aeétylique	= 12 C +	18 H +	6 S +	3 O	

La combinaison très-soluble, qui cristallise en lamelles, est jaunâtre, grasse au toucher, a une odeur désagréable, fond entre + 70° et 72°, et se fige par le refroidissement en une masse lamelleuse. Elle est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution alcoolique, traitée par l'hydrate potassique, produit de l'acétate potassique, du chlorure potassique et du sulfure potassique : il est difficile de l'obtenir parfaitement libre de la combinaison précédente.

Elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone	27,60	4	24	28,12
Hydrogène. . .	5,56	6	36	3,44
Chlore.	41,04	2	12	40,72
Soufre.	18,90	1	6	18,50
Oxygène. . . .	8,90	1	6	9,22

M *Malaguti* a donné le nom d'*éther chlorosulfuré* à cette combinaison. Il est évident qu'elle est formée de 1 atome de l'acisulfide précédent, combiné avec 1 atome d'acichloride de la manière suivante :

1 atome d'acichloride acétylique	= 12 C +	18 H +	12 Cl +	3 O	
1 atome d'aeisulfide acétylique	= 12 C +	18 H		+ 3 O +	6 S
	= 24 C +	36 H +	12 Cl +	6 O +	6 S

Il est fort probable qu'on obtiendrait ees combinaisons beaucoup plus aisément en traitant l'aciehloride par un sulfure quelconque, tel que le sulfure barytique, le sulfure plombique ou le sulfure argentique, soit par voie sèche, soit au moyen de la dissolution alcoolique.

Éther acétique et chlore. Quand on traite l'aeétate étylique par le ehlore jusqu'à saturation complète, en observant les mêmes précautions que pour l'éther, et en appliquant au produit la même méthode de purification, on obtient un liquide incolore, qui a une odeur analogue à l'acide acétique et une saveur piquante qui irrite la gorge. Son poids spéeifique est 1,301 à + 12°; il n'est pas volatil et commence à + 100° à se colorer et à dégager de l'acide chlorhydrique. La potasse le décompose plus facilement dans l'eau que la eombinaison de l'éther, et instantanément quand il est dissous dans l'alcool. Les produits de la décomposition sont l'aeétate potassique et le chlorure potassique.

Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone. . . .	30,85	8	12	31,03
Hydrogène . .	3,92	12	18	3,80
Chlore	44,70	4	6	44,88
Oxygène . . .	20,33	4	6	20,29

M. *Malaguti* l'appelle *éther acétique chloruré* et le considère comme la combinaison de l'acide acetique avec son éther chloruré.

On reconnaît cependant sans peine qu'il est composé de

2 atomes d'acide acétique	=	8 C + 12 H		+ 6 O
1 atome de surchloride acétylique	=	4 C + 6 H	+ 6 Cl	
	=	12 C + 18 H	+ 6 Cl	+ 6 O

Cette composition met bien clairement en évidence la décomposition qu'il éprouve par l'eau et un alcali Il est par conséquent proportionnel aux combinaisons correspondantes de chrôme, de molybdène, de tungstène et de benzoïle, que nous connaissons depuis long-temps.

L'*éther formique,* ou le formiate éthylique, produit avec le chlore, dans les mêmes circonstances, un liquide oléagineux qui a une faible réaction acide, une odeur aromatique et une saveur amère. Son poids spécifique est 1,261 à + 16°; il n'est pas volatil et se décompose à une température un peu supérieure à 100°. L'eau ne le dissout pas et le décompose plus lentement que les composés précédents : il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Une dissolution d'hydrate potassique dans l'eau le décompose très-rapidement, en produisant de l'acétate potassique, du formiate potassique et du chlorure potassique. Il est composé de

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone.	24,04	6	18	24,21
Hydrogène.	2,88	8	24	2,63
Chlore.	46,73	4	12	46,74
Oxygène.	26,35	4	12	26,42

M. *Malaguti* l'envisage comme une combinaison de 1 atome d'acide formique et de 1 atome d'éther chloruré. Mais, selon toute probabilité, il est composé de 1 atome d'acichloride formylique et de 1 atome d'acichlorure acétylique, de la manière suivante :

2 atomes d'acide formique	=	4 C + 4 H		+ 6 O
1 atome de surchloride formylique	=	2 C + 2 H	+ 6 Cl	
2 atomes d'acide acétique	=	8 C + 12 H		+ 6 O
1 atome de surchloride acétylique	=	4 C + 6 H	+ 6 Cl	
	=	18 C + 24 H	+ 12 Cl	+ 12 O

Une composition beaucoup moins probable, mais qui conduirait au même nombre d'atomes simples, consisterait à l'envisager comme formé de 1 atome d'acidichloride acétylique et de 3 atomes d'acide formique. D'un autre côté, la réaction du chlore sur le benzoate éthylique prouve qu'il n'en est pas ainsi.

L'*éther benzoïque* absorbe le chlore très-lentement, et seulement entre + 60° et 70°; on élève ensuite la température jusqu'à 100°, et, quand on n'aperçoit plus de réaction, on soumet la masse à la distilla-

tion, en faisant croître lentement la température jusqu'à 190°. Le résidu se charbonne, sans cependant avoir été en ébullition. On soumet le produit de la distillation à une nouvelle distillation sur de la chaux vive, et l'on continue l'opération pendant quelques heures, sans pousser jusqu'à l'ébullition et sans dépasser 190°. On recueille séparément les produits, et on peut considérer comme pur tout ce qui passe entre + 178° et 180°, après l'avoir laissé sejourner quelques jours sous une cloche avec de la chaux vive.

Ce nouveau composé est incolore; il fume un peu; il a une odeur analogue, mais plus suffocante que l'acichloride benzoylique; ne rougit le papier de tournesol qu'après avoir été quelque temps à l'air et avoir attiré l'humidité. Son poids spécifique est 1.346 à + 11°. Il se décompose à 188° en entrant en ébullition. L'eau le décompose après quelques heures en acide chlorhydrique, acide acétique et acide benzoïque.

Il se compose de

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone	44,54	18	54	44,55
Hydrogène. . .	3,42	16	48	3,21
Chlore.	42,28	6	18	42,78
Oxygène. . . .	9,96	3	9	9,68

M. *Malaguti*, lui-même, n'envisage plus ce composé comme il le faisait avec les precedents; savoir, comme formé d'acide benzoïque et d'éther chloruré ; mais il suppose qu'il renferme 1 atome d'éther chloruré et 1 atome de chorure benzoylique, ou plutôt d'acichloride benzoylique.

Sa composition peut se représenter par

2 atomes d'acide benzoïque	=	28 C + 20 H + 6 O
1 atome de surchloride benzoylique	=	14 C + 10 H + 6 Cl
1 atome d'acide acétique	=	4 C + 6 H + 3 O
2 atomes de surchloride acétylique	=	8 C + 12 H + 12 Cl
	=	54 C + 48 H + 18 Cl + 9 O

La liqueur noire dans la cornue, qui n'avait pas été chauffée au-delà de 190°, entre en ebullition à 193°, et laisse distiller du chlorure benzoylique. Le résidu qu'on obtient après avoir poussé la température jusqu'à 200°, est un mélange d'acide benzoïque, de benzoate éthylique, avec une petite quantité de chlorure benzoylique et d'un corps noir acide.

Le *camphorate éthylique*, exposé à l'action du chlore gazeux, produit, à l'aide de la chaleur, de l'acide chlorhydrique et jaunit. Quand on le chauffe davantage, il devient incolore. Après le refroidissement, il est épais et visqueux. On le lave d'abord avec une eau faiblement alcaline, et ensuite avec de l'alcool étendu, jusqu'à ce qu'il soit devenu neutre. On le dissout ensuite dans l'alcool, et l'on évapore la dissolution

dans le vide sur de l'acide sulfurique : la nouvelle combinaison se sépare, pendant cette opération, sous forme d'une huile épaisse et incolore. L'eau-mère doit être décantée vers la fin.

Cette combinaison possède une odeur agréable ; sa saveur est peu prononcée au premier moment, mais plus tard elle est fort amère. Son poids spécifique est 1,586 à 14°. Elle se décompose par la distillation. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau et l'hydrate potassique ne la décomposent que lentement ; mais une dissolution alcoolique d'hydrate potassique la décompose entièrement en chlorure potassique, acétate potassique et camphorate potassique.

Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone. . . .	42,63	14	42	43,14
Hydrogène. . .	5,32	20	60	5,04
Chlore.	35,20	4	12	35,69
Oxygène. . . .	16,85	4	12	16,14

M. *Malaguti* l'appelle *éther camphorique chloruré.*

Elle est composée de 1 atome de diacichloride camphorylique et de 1 atome de diacichloride acétylique.

2 atomes d'acide camphorique	$= 20\,C$	$+ 28\,H$		$+ 6\,O$
1 atome de surchloride camphorylique	$= 10\,C$	$+ 14\,H$	$+ 6\,Cl$	
2 atomes d'acide acétique	$= 8\,C$	$+ 12\,H$		$+ 6\,O$
1 atome de surchloride acétylique	$= 4\,C$	$+ 6\,H$	$+ 6\,Cl$	
	$= 42\,C$	$+ 60\,H$	$+ 12\,Cl$	$+ 12\,O$

L'*énanthate éthylique* absorbe le chlore avec avidité, s'échauffe, jaunit et développe de l'acide chlorhydrique en abondance. Quand enfin la masse a repris la température ambiante et ne dégage plus d'acide chlorhydrique, on la chauffe doucement, jusqu'à ce qu'elle devienne incolore ; puis on la soumet à des lavages, d'abord avec de l'eau alcaline et ensuite avec de l'eau pure, et on la sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Le poids de cette nouvelle combinaison est presque deux fois plus considérable que celui de l'éther énanthique. Elle est sirupeuse ; son odeur est agréable, mais sa saveur est d'une amertume désagréable. Son poids spécifique est 1,2912 à + 16° 5. Elle se décompose avant d'entrer en ébullition, noircit et dégage de l'acide chlorhydrique. Elle se dissout dans 15 à 16 parties d'alcool anhydre. Elle se dissout, mais seulement après quelques jours, dans l'eau et l'hydrate potassique, et la dissolution renferme du chlorure potassique, de l'acétate potassique et le sel potassique d'un nouvel acide dont nous parlerons plus bas, mais point d'acide énanthique.

Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone. . . .	37,53	18	108	37,88
Hydrogène. . .	5,56	28	168	5,08
Chlore.	48,64	8	48	48,76
Oxygène. . . .	8,45	3	18	8,28

Dans ce cas-ci, le chlore a attaqué l'acide, comme dans l'éther benzoïque, de sorte qu'on ne peut pas envisager cette combinaison comme étant composée d'acide énanthique avec de l'éther chloruré. Au lieu de 4 atomes d'hydrogène, 8 ont été enlevés et remplacés par 8 atomes de chlore. Pour se faire une idée de sa constitution, il fallait donc connaître la composition de ce nouvel acide. Celui-ci se précipite sous forme d'une huile, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à la combinaison potassique. Cette huile, en général, est colorée. Pour la décolorer, on la combine d'abord avec du carbonate sodique, puis on la traite par le charbon animal ; après cette opération, l'acide chlorhydrique la précipite à l'état incolore : on la lave ensuite avec de l'eau bouillante.

Cet acide se présente sous forme d'une huile assez fluide, incolore et inodore ; sa saveur est désagréable ; il rougit le tournesol, n'est pas volatil et se décompose par la distillation ; il forme des sels particuliers avec les bases. D'après l'analyse, il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	44,41	14	44,45
Hydrogène. . .	6,41	24	6,22
Chlore.	36,29	4	36,87
Oxygène. . . .	12,89	3	12,46

M. *Malaguti* suppose qu'il est un acide hydraté, ou du moins le représente par de l'acide énanthique dans lequel 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 4 atomes de chlore, car l'acide énanthique est $C^{14} H^{26} O^2 + H^2 O$. En retranchant cet atome d'eau, qui ne se retrouve pas dans l'énanthate éthylique, il reste $C^{14} H^{22} Cl^4 O^2$, qui était combiné avec $C^4 H^4 Cl^4 O$. Il paraît, par conséquent, que le premier renferme 2 fois plus d'oxygène que le second.

Si l'on essaie de se rendre compte de la constitution de cet acide, on reconnait que son radical est $C^{14} H^{22}$, et qu'il représente un acide qui renferme 4 atomes d'hydrogène, dont 2 atomes sont remplacés par 2 équivalents de chlore, ce qu'on peut exprimer par une combinaison de 1 atome d'acide avec 1 atome du surchloride du radical $C^{14} H^{22}$, de la manière suivante :

$$\begin{array}{ll} \text{1 atome d'acide} & = 14\,C + 22\,H \qquad\quad + 4\,O \\ \text{1 atome de chloride} & = 14\,C + 22\,H + 8\,Cl \\ \hline \text{1 atome d'acichloride} & = 28\,C + 44\,H + 8\,Cl + 4\,O \end{array}$$

La première combinaison se compose, par conséquent, de 3 atomes de cet acichloride et de 2 atomes d'acidichloride formylique, dans le rapport suivant :

3 atomes d'acichloride	$= 84\,C + 144\,H + 24\,Cl + 12\,O$
2 atomes d'acidichloride formylique	$= 24\,C + 24\,H + 24\,Cl + 6\,O$
	$= 108\,C + 168\,H + 48\,Cl + 18\,O$

M. *Malaguti* appelle ce nouvel acichloride *acide chloréanthique*. Il est évident qu'il appartient à la classe des combinaisons de chlorides et d'acides qui se combinent avec les bases sans se séparer du chloride. Tous les essais qu'il a faits pour déterminer sa capacité de saturation ont été vains, parce que ces combinaisons se décomposent avec l'eau, et qu'on ne peut pas les préparer à un degré de saturation déterminé et invariable.

Pyromucate éthylique. Dans le Rapport 1838, p. 409 (éd. s.), j'ai mentionné que M. *Malaguti* avait observé que cet éther absorbe 8 atomes de chlore sans perdre d'hydrogène. Les atomes simples que la nouvelle combinaison renferme, s'accordent avec une combinaison de 1 atome de pyruvate éthylique, combiné avec 4 atomes de chlorure carbonique $C\,Cl^2$. M. *Malaguti* s'est assuré, en outre, qu'une action prolongée du chlore, aidée de la chaleur, détermine une décomposition dans la combinaison de chlore elle-même, en vertu de laquelle il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la quantité de chlore combinée diminue peu à peu.

Lorsqu'on traite cet éther par une dissolution d'hydrate potassique dans l'eau, il se dégage de l'alcool, et, en sursaturant la liqueur légèrement, avec de l'acide sulfurique, après l'avoir concentrée par l'évaporation, il se dépose un précipité jaunâtre et grenu, mélangé d'un précipité noir moins abondant. Le précipité grenu est bien soluble dans l'alcool, mais le précipité noir l'est très-peu.

La dissolution alcoolique renferme un acide qui cristallise par l'évaporation en verrues composées d'aiguilles. Cet acide se combine avec la soude, et donne un sel cristallisable, qui laisse, après la calcination, un résidu de carbonate et de chlorure sodique. En traitant le sel sodique par du nitrate argentique, il se précipite un sel argentique soluble dans l'acide nitrique. D'après cette réaction, il est clair que cet acide renferme un chlorure sous une forme qui lui permet d'entrer en combinaison avec les sels formés par l'acide.

Combinaisons d'oxyde méthylique et chlore. — M. *Malaguti* a aussi examiné l'action du chlore sur quelques combinaisons de l'oxyde méthylique.

L'*acétate méthylique* produit une combinaison qui partage les pro-

priétés et la composition du formiate éthylique; mais M. *Malaguti* l'a considérée comme composée de 1 atome d'acide acétique et de 1 atome de $C^4 H^2 Cl^4 O$, ou bien d'oxyde méthylique dans lequel 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 4 atomes de chlore.

L'*oxalate méthylique* se décompose très-lentement, et se réduit en un corps liquide susceptible d'être distillé, mais qu'on ne peut pas obtenir à un degré de pureté suffisant pour pouvoir déterminer sa composition. L'eau le décompose sur-le-champ, avec dégagement de gaz oxyde carbonique, et la dissolution renferme de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique. La formation de l'oxyde carbonique dans cette décomposition paraît indiquer qu'il renferme du chlorure carbonique $C Cl^2$.

Le *benzoate méthylique* se transforme sous l'influence du chlore en chlorure benzoylique.

MÉTHYLAL. — Dans le Rapport précédent, p. 562 (éd. s), j'ai cité les expériences de M. *Malaguti* sur le formométhylal de M. *Dumas*. Je vais passer en revue les détails (1) qu'il en a publié plus tard. L'analyse du méthylal lui fournit :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	47,86	3	47,84
Hydrogène. . . .	10,53	8	10,41
Oxygène.	41,61	2	41,75

d'où il résulte la formule $C^3 H^8 O^2$. Le chlore le décompose lentement et le transforme en un corps liquide qui paraît renfermer 1 atome d'acide formique et 2 atomes de surchloride carbonique $= C^2 H^2 O^3 + 2 C^2 Cl^6$. Quand on le traite par l'eau, elle lui enlève l'acide formique et laisse le surchlorure à l'état cristallisé ; cette opération dure néanmoins un mois environ avant qu'elle soit entièrement achevée.

Les expériences que nous venons d'examiner sont d'une haute importance pour la partie théorique de la chimie organique. M. *Dumas* les envisage comme le triomphe de la théorie des substitutions, et M. *Malaguti* n'a pas essayé de les expliquer sous un autre point de vue. Quand on les interprète de cette manière, il est évident que les nouveaux produits doivent avoir les mêmes propriétés fondamentales; mais il est clair aussi que si l'on sous-entend par ces termes autre chose que le simple rapport arithmétique qui reste le même (ce qui, cependant, n'est exact que d'après la théorie des substitutions; car il n'est pas rare qu'un atome du corps primitif, en se décomposant, produise plusieurs atomes du nouveau corps), et que l'on attache à l'idée de propriétés fondamentales celle de propriétés chimiques, on reconnaîtra sans peine que tous ces produits de substitutions ne partagent aucune des propriétés caractéristiques du corps primitif. Comme on peut remplacer le chlore dans plusieurs de ces composés par un nombre égal d'équivalents de soufre, il s'ensuit que le soufre aussi doit jouer le rôle de l'hydrogène, et cela

une fois admis, il n'y a pas de raison pour ne pas supposer que la même chose peut avoir lieu pour tous les corps, tels que le carbone, le phosphore, les métaux, et comme conséquence logique on arriverait au résultat que tous les corps peuvent jouer le rôle d'un autre corps dans leurs combinaisons, ce qui revient à dire qu'ils partagent des propriétés communes; or, cette conclusion est sans contredit la plus grande des absurdités.

On a grand tort de ne pas se borner à exposer et à défendre des opinions théoriques, mais de vouloir aussi les proposer comme les guides les plus sûrs pour tirer des conséquences plausibles des recherches chimiques, quand elles vous rendent aveugle pour tout ce qui vous éloigne de leur sphère. Le beau rôle du chimiste qui s'occupe de recherches, d'adresser des questions à la nature et d'interpréter les réponses de l'oracle, disparaît complètement de cette manière; il est transformé dans le rôle de quelqu'un qui ne cherche que ce qu'il s'est proposé de trouver, en négligeant tout le reste.

Expériences de M. Régnault sur l'action du chlore sur les éthers. — M. *Régnault* (1) a publié un travail tout aussi instructif, et dans lequel il fait usage, comme M. *Malaguti*, de la théorie des substitutions pour expliquer la formation des produits.

Les expériences de M. *Régnault* diffèrent de celles de M. *Malaguti*, non-seulement parce qu'elles s'étendent sur des corps différents, mais aussi parce que, tandis que ce dernier n'avait en vue que le résultat final de la réaction du chlore, sans examiner l'influence de la lumière directe du soleil, M. *Régnault* a tâché de produire certaines combinaisons de substitutions déterminées, et pour ainsi dire, de saisir les nouveaux composés produits par l'échange du chlore contre chaque équivalent d'hydrogène, et a prolongé l'action du chlore sous l'influence du soleil. Ces expériences sont du plus haut intérêt, surtout si l'on peut se fier à l'exactitude des résultats numériques.

Chlorure paraélaylique. — 1° *Chlorure éthylique et chlore.* M. *Régnault* fait entrer simultanément dans un grand ballon du chlorure éthylique et du chlore gazeux, avec la précaution que le chlorure éthylique soit toujours en excès. La meilleure manière d'atteindre ce but est de préparer ces deux gaz séparément dans des appareils différents durant la marche de l'opération. Le ballon est muni d'un tube qui éconduit les gaz dans un flacon à deux tubulures, dont la seconde tubulure communique avec un flacon à moitié plein d'eau et maintenu à 0°. Les deux gaz n'exercent aucune action l'un sur l'autre avant d'avoir été exposés à la lumière directe du soleil; mais, une fois que l'action a commencé, la lumière du jour suffit pour l'entretenir jusqu'au coucher du so-

(1) Ann. de ch. et de ph., LXXI, 353.

leil. On recueille les produits de la réaction dans les flacons. Le corps le moins volatil qui reste dans le premier flacon a plus d'un équivalent d'hydrogène remplacé par le chlore, tandis que le premier produit de la substitution se trouve dans le second flacon, fortement mélangé avec du chlorure éthylique. On le lave plusieurs fois avec de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, puis on le distille au bain-marie et on soumet le produit une seconde fois a la distillation sur de la chaux vive, sans cependant recueillir les premieres gouttes qui retiennent encore du chlorure éthylique. Le dernier quart de la distillation doit être recueilli séparément, parce qu'il renferme en général un produit un peu plus chloruré que l'on peut soumettre de nouveau à l'action du chlore.

Le liquide qu'on obtient est incolore, très-fluide, éthéré, possède la même odeur que le chlorure élaylique; sa saveur est douceâtre et rappelle le poivre. Son poids spécifique est 1,174 à + 17°, et la densité de sa vapeur est 3,478. Il entre en ébullition à + 64°.

D'après l'analyse il renferme

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	24,51	2	24,63
Hydrogène. . . .	4,10	4	4,03
Chlore.	71,12	2	71,34

= $C^2 H^4 Cl^2$. Cette formule exprime la composition du chlorure élaylique dont ce liquide partage en outre l'odeur et la saveur; malgré cela, ce n'est point du chlorure élaylique, car il en diffère sous d'autres rapports. Le chlorure élaylique, par exemple, bout à + 82°,4; donc à une température plus élevée de 18°,4 son poids spécifique est 1,247, celui du corps qui nous occupe est 1,174. Le chlorure élaylique se décompose par une dissolution alcoolique de potasse en chloride acétique et chloride potassique; ce nouveau composé n'en n'est nullement altéré, et peut même être distillé sur du potassium sans qu'il y ait de réaction ni d'un côté ni de l'autre. M. *Régnault* lui attribue la formule $C^4 H^8 Cl^4$, c'est-à-dire qu'il suppose son atome deux fois plus pesant que celui du chlorure élaylique. Ceci s'accorde avec la théorie de M. *Dumas*, de supposer qu'il est du chlorure éthylique dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de chlore qui jouent le rôle de l'hydrogène, de sorte que la moitié du chlore représente du chlore, et l'autre moitié de l'hydrogène. Ce poids atomique plus élevé est cependant combattu par la densité de sa vapeur qui est la même que celle du chlorure élaylique, et montre que les éléments sont dans les deux combinaisons au même état de condensation; car on sait que la densité de la vapeur des radicaux de CH^2 augmente à mesure que le nombre d'atomes simples qui entrent dans 1 atome du composé augmente; par conséquent $C^2 H^4$ pèse deux fois plus que CH^2, l'un et l'autre à l'état de gaz. Il ne reste autre chose à faire qu'à les considérer comme des combinaisons qui diffèrent

entre elles comme le font l'acide tartrique et l'acide urique. Ce sont des chlorures de radicaux isomériques, et nous pouvons appeler celui que nous venons de décrire *chlorure paraélaylique*. M. *Régnault* l'a appelé *éther hydrochlorique monochloruré*.

SURCHLORIDE PARAACÉTYLIQUE. — En saturant sous l'eau le chlorure paraélaylique par du chlore jusqu'à ce que l'eau soit elle-même saturée, en ayant soin de recueillir les produits volatils dans un autre vase maintenu à une basse température, où ils se condensent, et d'exposer le mélange saturé à l'influence de la lumière directe du soleil, la décomposition avance peu à peu; et on distille le nouveau produit après deux jours d'action. On expose la première moitié une seconde fois à la même opération, puis on la rajoute à l'autre, et on les distille ensemble en observant leur température avec un thermomètre. Tout ce qui distille pendant que le thermomètre monte doit être recueilli à part, ainsi que ce qui passe pendant que le thermomètre indique un point d'ébullition tant soit peu stationnaire; on s'arrête quand le thermomètre recommence à monter. On soumet ce produit à une nouvelle distillation, et, prenant à part le premier quart et le dernier quart de ce nouveau produit, on peut considerer comme pure la partie intermédiaire. On soumet de nouveau la première et la dernière portion de la distillation à l'action du chlore pour obtenir de nouveaux produits.

Ce nouveau produit est un liquide incolore, éthéré, qui a la même odeur que le précédent. Son poids spécifique est 1,572 à + 16°, et la densité de sa vapeur est 4,530. Il entre en ébullition à + 75°.

D'après l'analyse il se compose :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	18,35	4	18,50
Hydrogène. . . .	2,25	6	2,24
Chlore.	79,65	6	79,46

Il a donc la même composition que le surchloride acétylique, la même densité de vapeur, et par conséquent le même poids atomique. Il n'est cependant qu'isomérique avec ce dernier, car le surchloride acétylique, tel que le fournit la réaction du chlore sur le chlorure d'acétyle $C^4 H^6 + Cl^2$ (Rapport 1839, p. 539; éd. s.), a 1,442 pour pesanteur spécifique, + 115° pour point d'ébullition, et est décomposé, avec développement de chaleur, par l'hydrate potassique dissous dans l'alcool. Le corps qui nous occupe, au contraire, n'est point décomposé à froid par l'hydrate potassique et l'alcool, et exige une ébullition très-prolongée en cohobant au fur et à mesure pour hâter la décomposition. Les produits de la décomposition sont le chlorure potassique et l'acétate potassique. Nous pouvons l'appeler *surchloride paraacétylique*.

Il est à regretter qu'on n'ait pas essayé de remplacer de l'oxygène

par du chlore à une température plus basse et en temps convenable, car il est fort probable que l'acide acétique qui se forme dans cette réaction possède des propriétés différentes de celles de l'acide acétique ordinaire, et qu'il ne s'en distingue que comme l'acique urique se distingue de l'acide tartrique; en un mot qu'il soit de l'acide paraacétylique.

M. *Régnault* l'a appelé *éther hydrochlorique bichloruré*, et l'envisage comme de l'éther dans lequel les 2/3 du chlore s'y trouvent sous forme d'hydrogène.

M. *Régnault* a produit encore trois autres combinaisons en prolongeant l'action du chlore. Il n'indique pas d'autres méthodes pour les séparer les unes des autres que de soumettre le produit de temps à autre à l'analyse, et de saisir le moment où il a la composition dictée par la théorie. Je ne veux point contester la possibilité de l'existence de ces combinaisons intermédiaires, mais il est évident qu'en procédant de cette manière on n'acquiert aucune certitude, car en supposant qu'elles n'existent pas toutes, on peut cependant produire un mélange de deux combinaisons qui ont en somme la composition cherchée en 100 parties. Mon but est d'attirer sérieusement l'attention sur l'impossibilité d'arriver, d'après cette méthode, à une connaissance exacte des choses; on n'obtient ainsi que des preuves apparentes d'opinions présupposées et peut-être inexactes.

Les trois combinaisons dont il a été question sont les suivantes :

SURCHLORURE PARAFORMIQUE.—*L'éther hydrochlorique trichloruré* ressemble aux précédents quant à l'extérieur et par l'odeur. Son poids spécifique est 1,530 à + 17°, et la densité de sa vapeur est 5,799. Il entre en ébullition aux environs de 102°. Sa composition est $C^2 H^2 Cl^2$. M. *Régnault* le considère comme composé de $C^4 H^4 Cl^4$ et correspondant au surchloride du radical de l'acide malique. Mais il a la même densité de vapeur que le surchlorure formique qui lui est isomérique (Rapport 1839, p. 540, éd. s.), par conséquent il doit avoir le même poids atomique. Il se distingue de ce dernier en ce que son poids d'ébullition est inferieur de 23°, que le surchlorure formique se décompose facilement par l'hydrate potassique et l'alcool en acide formique et chlorure potassique, tandis que ce nouveau corps, ainsi que les précédents, ne se décompose que très-difficilement et produit du chlorure potassique; mais M. *Régnault* a entièrement négligé d'examiner ce que deviennent le carbone et l'hydrogène.

On pourrait appeler ce composé *surchlorure paraformylique.*

Éther hydrochlorique quadrichloruré. On n'a pas pu obtenir ce corps à un assez grand degré de pureté pour que l'analyse s'accordât avec la théorie, d'après la formule $C^4 H^2 Cl^{10}$. Il produisit 0,77 d'hy-

drogène au lieu de 0.50, donc la moitié en sus de la quantité que la formule en suppose. Son poids spécifique est 1,644, et la densité de sa vapeur 6,972; son point d'ébullition est + 146°. Il se décompose plus facilement que les précédents sous l'influence de l'alcool et de l'hydrate potassique. Il est évident qu'il est composé du mélange de la combinaison précédente avec celle qui suit, et si le mélange renfermait le même nombre d'atomes de ces deux combinaisons, il répondrait à la formule de M. *Régnault* $C^2 H^2 Cl^2 + C^2 Cl^5$.

SURCHLORURE CARBONIQUE. — *L'éther hydrochlorique quinti* ou *perchloruré* n'est autre chose que le surchlorure carboneux $= C^2 Cl^6$.

L'étendue de la théorie des substitutions se met ici en évidence d'une manière presque ridicule. M. *Régnault* l'explique en disant que dans $C^4 Cl^{12}$ les 10 atomes d'hydrogène de l'éthyle sont remplacés par 10 atomes de chlore; la preuve en est, selon lui, que certains atomes de chlore sont retenus avec moins d'affinité que d'autres, de sorte qu'ils peuvent en être séparés par une dissolution alcoolique de sulfhydrate potassique.

La théorie des substitutions se propose d'oublier tout ce qu'on sait d'ancienne date en science, par exemple : que dans A + 3 B, B est retenu avec une affinité plus faible que les deux autres dans A + 2 B; que l'hydrogène sulfuré sépare l'équivalent de chlore dans le chloride ferrique en laissant $Fe^2 Cl^4$ qui n'est pas décomposé; de même, M. *Régnault* a montré que lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution alcoolique de surchlorure carboneux dans une dissolution de sulfhydrate potassique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, il se précipite du chlorure potassique, et l'eau précipite ensuite de la dissolution du chlorure carbonique $C Cl^2$ sous forme liquide, comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire.

2° Le *chlorure méthylique* se décompose aussi sous l'influence du chlore, mais plus lentement, et exige pour cela l'influence prolongée de la lumière directe du soleil; les produits sont plus volatils, de sorte qu'il faut avoir au moins trois flacons à la suite les uns des autres pour les recueillir, et le dernier flacon doit être très-bien refroidi. Le premier produit, qui n'a qu'un équivalent d'hydrogène remplacé par le chlore, se rassemble, comme avant, dans le dernier flacon très-froid; M. *Régnault* l'appelle éther méthylique hydrochlorique monochloruré.

CHLORIDE PARAÉLAYLIQUE.—*Éther méthylique hydrochlorique monochloruré.* Il se présente sous forme d'un liquide éthéré qui a une forte odeur de chlorure élaylique. Sa pesanteur spécifique est 1,344 à + 18°; la densité de sa vapeur est 3,012; il entre en ébullition à + 30°, 5. Il résiste presque à l'action d'une dissolution alcoolique d'hydrate potassique. Sa composition est :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . .	13,89	2	14,58
Hydrogène. .	2,43	4	2,35
Chlore. . . .	83,43	4	83,27

$= C^2 H^4 Cl^4$. M. *Régnault* explique la perte de carbone par la grande volatilité, en vertu de laquelle il s'échappe toujours une petite quantité de la substance non décomposée pendant la combustion avant que l'oxyde cuivrique soit suffisamment chaud pour la décomposer.

La formule $C^2 H^4 Cl^4$ indique un chloride élaylique ou paraélaylique, c'est-à-dire un composé formé de $C^2 H^4$ avec 2 équivalents de chlore. La densité de sa vapeur s'accorde très bien avec cette supposition, car

1 volume de gaz élaylique	= 0,9804
2 volumes de chlore	= 4,8810
condensés de 3 volumes	
en 2 volumes	$= \frac{5,8614}{2} = 2,9307$

L'éther hydrobichloruré $C^2 H^2 Cl^6$ partage toutes les propriétés du surchloride formylique, pour lequel M. *Regnault* le reconnaît aussi, malgré le nouveau nom qu'il lui donne.

L'éther hydroperchloruré $C Cl^2$ n'est autre chose que le surchloride formylique correspondant à l'acide carbonique et dont il a déja été question.

SULFURE ÉTHYLIQUE. — *Action des sulfosels sur le chlorure éthylique et sur le chlorure méthylique.* M. *Régnault* a indiqué une méthode simple de préparer le sulfure éthylique, qu'il croyait inconnue avant lui. Il dissout de l'hydrate potassique dans l'alcool, partage la dissolution en deux moitiés égales, sature l'une d elle par de l'hydrogène sulfuré et réunit ensuite les deux moitiés; un petit excès d'hydrate potassique est plutôt avantageux que nuisible. Il introduit ce mélange dans une cornue et fait traverser un courant de chlorure éthylique jusqu'à saturation. Quand on chauffe le mélange, il se précipite du chlorure potassique, et l'on continue la distillation avec le courant simultané de chlorure éthylique. Le produit de la distillation est une dissolution de sulfure éthylique dans l'alcool, dont on le sépare ensuite en ajoutant de l'eau. M. *Régnault* a ajouté à l'histoire du sulfure éthylique les propriétés suivantes : Il entre en ébullition à + 73°. Son poids spécifique est 0,825 à + 20° ; la densité de sa vapeur est 3,10, ou bien d'après le calcul

2 volumes de gaz éthylique	= 4,0592
1 volume de gaz sulfurique	= 2,2185
condensés de 3 volumes	
en 2 volumes	$= \frac{6,2777}{2} = 3,1388$

MERCAPTAN. — Quand on répète la même expérience en faisant usage de sulfhydrate potassique, on obtient du sulfhydratoéthylique (mercaptan), qui en particulier est d'une grande pureté quand la liqueur contient un petit excès de sulfure hydrique.

La densité de sa vapeur, d'après l'expérience, est 2,188, et d'après la théorie :

1 volume de gaz sulféthylique	= 3,1388
1 volume de gaz sulfure hydrique	= 1,1780
combinés en 2 volumes sans condensation	$= \frac{4,3168}{2} = 2,1584$

SULFURE MÉTHYLIQUE. — Le sulfure méthylique s'obtient exactement de la même manière que le sulfure éthylique, en ayant la précaution de refroidir le récipient très-soigneusement pendant la distillation. Ce corps, presque inconnu auparavant, bout à + 41° et pèse 0,845 à + 21°. La densité de sa vapeur est 2,115 d'après l'expérience et 2,158 d'après le calcul.

Il ne paraît pas qu'on ait essayé de produire le sulfhydrate méthylique.

OXYDE ÉTHYLIQUE ET CHLORE. — 3° *Oxyde éthylique* ou *éther.* M. *Régnault* a prolongé l'action du chlore sur l'éther au moyen de l'influence de la lumière directe du soleil, et a obtenu des produits de décomposition plus avancés que M. *Malaguti.* Quand on introduit l'acidichlorure acétylique de M. *Malaguti* dans un grand flacon rempli de chlore, et qu'on l'expose ainsi aux rayons du soleil, le chlore se transforme en acide chlorhydrique qu'on chasse et qu'on remplace de nouveau par du chlore. Pendant l'opération, il se forme des cristaux qui augmentent de plus en plus, de sorte qu'enfin toute la masse en est composée. Ces cristaux ressemblent beaucoup au surchlorure carbonique, ils se dissolvent dans l'alcool bouillant et s'en séparent d'abord sous forme de gouttes qui se figent ensuite avec une texture lamelleuse. Il possède à la fois l'odeur du chloral et du sesquichlorure. Il fond à + 69°, et persiste long temps à l'état liquide avant de se figer. Une température de 280° ne l'altère pas. Quand on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique dans l'alcool, il se décompose; mais le produit, qui est liquide, n'a pas été examiné.

Les cristaux sont composés de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	11,65	4	11,67
Chlore.	84,41	10	84,50
Oxygène	3,96	1	3,83

Cette combinaison est par conséquent $C^4 Cl^{10} O$, de l'éther, dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par du chlore. Elle est, ainsi que l'acide chloracétique, un des piliers fondamentaux sur lesquels repose la théorie des substitutions. D'un autre côté, on peut la considérer comme formée d'acide oxalique anhydre combiné avec du surchlorure carbonique $= C^2 O^3 + 3 C^2 Cl^6$, et résultant de la décomposition de 3 atomes d'éther. Quand plus tard on a examiné la réaction qu'exerce l'hydrate potassique et l'alcool sur le composé, ce qui peut-être est d'un moindre intérêt pour la théorie des substitutions, on a trouvé que les produits engendrés étaient de l'oxalate potassique, du chlorure potassique et du chlorure carbonique; la réaction est donc entièrement claire.

Oxyde méthylique et chlore. — 4° *Oxyde méthylique et chlore.* — M. *Régnault* a fait réagir ces deux gaz l'un sur l'autre à la lumière diffuse et non aux rayons directs. Cette expérience est dangereuse, et l'appareil est souvent fracassé par l'explosion ; cependant on a réussi, en prenant beaucoup de précautions, à préparer quelques combinaisons. Pour ne pas trop m'étendre, je renvoie le lecteur au Mémoire pour les détails de l'expérience, qui n'est pas sans quelques difficultés, vu la peine qu'on a de faire arriver les deux gaz exactement dans la proportion nécessaire pour qu'ils produisent par leur réunion le premier produit.

Il appelle ce premier composé *éther méthylique monochloruré.* C'est un liquide très-fluide doué d'une odeur étouffante qui excite les larmes comme le gaz chloroxycarbonique. Il fume à l'air; sa fumée rougit le tournesol. Son poids spécifique est 1,315 à + 20°; la densité de sa vapeur est située entre 3,77 et 4,047. Quand on calcule la densité en supposant que tous les atomes simples sont condensés en 2 volumes, on arrive au nombre 3,972. L'eau le décompose et dissout les produits de la décomposition, de sorte que ce qui reste est toujours inaltéré.

D'après l'analyse il renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	20,96	2	21,21
Hydrogène.	3,66	4	3,47
Chlore	61,53	2	61,44
Oxygène	13,85	1	13,88

Il a donc l'élayle pour radical. En doublant le nombre des atomes, on peut représenter sa composition par $C^2 H^4 O^2 + C^2 H^4 Cl^4$, c'est-à-dire 1 atome de bioxyde élaylique et 1 atome de bichlorure élaylique.

Si l'on expose ce corps à l'action du chlore dans une chambre très-claire, mais pas à la lumière directe qui l'enflamme facilement, il se produit un nouveau liquide, l'*éther méthylique bichloruré.* Son odeur est moins prononcée que celle du précédent : il bout à + 130°; sa pe-

santeur spécifique est 1,606 à + 20°, et la densité de sa vapeur est 6,567. Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	13,18	2	13,28
Hydrogène.	1,10	2	1,09
Chlore	76,92	4	76,94
Oxygène.	8,80	1	8,69

Son radical est donc le formyle. En triplant le nombre des atomes simples on a la formule de l'acidichloride formylique $= C^2 H^2 O^3 + 2 C^2 H^2 Cl^6$. Il doit par conséquent s'exprimer à l'état gazeux par

1 volume d'acide formique	= 2,5655
4 volumes de surchloride formique (1)	= 16,4682
condensés de 5 volumes	
en 3 volumes	$= \frac{19,0337}{3} = 6,3445$

Éther méthylique perchloruré. — Quand on expose la combinaison précédente à la lumière directe du soleil, on obtient, après que la réaction est terminée, un liquide doué d'une odeur suffocante à un très-haut degré, qui bout aux environs de + 100°, dont la pesanteur spécifique est 1,594, et dont la densité de sa vapeur est 4,67. Il a été appelé éther méthylique perchloruré, et se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone . . . . . . ,	9,55	2	9,66
Chlore	83,62	6	83,99
Oxygène	6,83	1	6,35

C'est l'oxyde méthylique dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par du chlore Si l'on double le nombre d'atomes simples, on obtient $C O^2 + 3 C Cl^4$, c'est-à-dire une combinaison de 1 atome d'acide carbonique avec 3 atomes de surchlorure carbonique, qui renferme à l'état de gaz :

1 volume d'acide carbonique	= 1,5240
3 volumes de surchloride carbonique	= 15,9072
combinés sans condensation	
en 4 volumes	$= \frac{17,4132}{4} = 4,3578$

M. *Régnault* attribue le nombre plus considérable pour la densité de

(1) L'équivalent du surchlorure formique à l'état gazeux est 2 vol. contre 1 vol. d'acide formique.

vapeur, que donne l'expérience, à une petite quantité de la combinaison précédente qui lui est mélangée et qui a une plus grande densité.

Quelque soit le triomphe qui en résulte pour la théorie des substitutions, il en existe un plus grand encore, et qui consiste en ce que, lorsqu'on expose cette combinaison pendant quelques jours simultanément à l'influence de la lumière directe du soleil et à l'action du chlore gazeux, elle échange son atome d'oxygène contre du chlore, de sorte qu'on obtient $C^2 Cl^8$, c'est-à-dire de l'oxyde méthylique, dans lequel 6 atomes de chlore jouent le rôle de l'hydrogène, et 2 atomes de chlore celui de l'oxygène. Cette nouvelle combinaison est en effet du surchloride carbonique.

SULFURE ÉTHYLIQUE ET SULFURE MÉTHYLIQUE AVEC DU CHLORE. — 5° Le *sulfure éthylique*, soumis dans une atmosphère de chlore sec suffisant à l'influence des rayons directs, se transforme à la longue en une huile jaune douée d'une odeur pénétrante insupportable; son poids spécifique est 1,673 à + 24°: elle se décompose à 160° en entrant en ébullition.

D'après l'analyse elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	12,86	4	13,54
Hydrogène	0,93	2	0,55
Chlore	76,48	8	77,31
Soufre		1	8,80

M. *Régnault* l'appelle *éther hydrosulfurique quadrichloruré* et le considère comme du sulfure éthylique dans lequel 8 atomes de chlore substituent l'hydrogène et en jouent le rôle. Il n'a point examiné la réaction que produirait l'hydrate potassique. L'analyse ne s'accorde pas entièrement avec le calcul; mais, en supposant que le calcul exprime le véritable rapport entre le nombre des atomes, la combinaison peut être formée de $SH^2 + 4\ C\ Cl^2$.

Le *sulfure méthylique* se combine au chlore avec violence et paraît produire plusieurs composés renfermant des quantités de chlore déterminées, mais le résultat final de l'action du chlore avec le concours de la lumière directe du soleil est une liqueur volatile douée d'une fort mauvaise odeur, susceptible de distiller sans altération, et que M. *Régnault* croit être $C^2\ Cl^6\ S$; probablement elle se compose de $SCl^2 + 2\ C\ Cl^2$.

CHLORAL. — On sait que le chloral, dans certaines circonstances, tel que le traitement par l'acide sulfurique hydraté, se transforme peu à peu en une masse blanche insoluble qui paraît posséder une composition différente. M. *Régnault* en a fait quatre analyses qui s'accordent avec la composition reçue pour le chloral; il a en outre remarqué que le chloral solide se volatilise entre 200° et 250°, et qu'il reproduit par la condensation le chloral anhydre, liquide, ordinaire.

Huile de vin. — Lorsqu'on distille en grand de l'éther sur de l'hydrate calcique, il reste à la fin de l'opération une huile jaune qui a la consistance de l'huile d'olive, qui pèse 0,917, et qui bout à + 280°. Après l'avoir distillée deux fois sur de la chaux vive d'abord, et ensuite sur du potassium, on l'obtient à l'état de pureté. Elle est alors incolore et douée d'une grande fluidité. Sa pesanteur spécifique est 0,877 à + 17°, et elle bout à + 283°. Elle absorbe l'oxygène de l'air, jaunit et produit une résine qui se dissout dans l'huile inaltérée. L'analyse a conduit à la même composition que pour l'essence de térébenthine, 11,55 de carbone et 88,45 d'hydrogène = $C^{10} H^{16}$; elle en diffère néanmoins par la densité de sa vapeur qui est le double de celle de l'essence, savoir : 9,561. Lorsque 10 volumes de carbone et 16 volumes d'hydrogène en se combinant se condensent en 1 volume, la densité calculée de leur réunion est 9,5285. M. *Régnault* remarque qu'elle se comporte comme le pétrolène (Rapport 1837, p. 294, éd. s.) dont elle partage les autres propriétés, et qu'elle paraît lui être identique.

Après avoir rendu compte de la série intéressante de découvertes que M. *Régnault* expose dans son beau travail, je vais dresser un tableau sommaire des produits de l'action du chlore sur les corps qu'il a examinés. On m'excusera, j'espère, si, dans cette occasion, je fais abstraction complète des opinions de substitutions avec conservation du type chimique.

1 atome de chlorure éthylique $C^4 H^{10} Cl^2$ donne avec le chlore	1 atome de chlorure méthylique $C^2 H^6 Cl^2$ donne avec le chlore	Elayle donne avec le chlore
A. Chlorure paraélaique = 2 $C^2 H^4 Cl^2$. B. Surchloride paraacétique = $C^4 H^6 Cl^6$.	Bichlorure élaique = $C^2 H^2 Cl^4$.	Chlorure élaique = $C^2 H^4 Cl^2$. Surchloride formique = 1/2 $C^4 H^4 Cl^6$.
C. Surchlorure formique = 2 $C^2 H^2 Cl^4$. D. Combinaison de C avec E = $C^2 Cl^6$ + $C^2 H^2 Cl^4$.	Surchloride formique = $C^2 H^2 Cl^5$.	
E. Surchlorure carbonique = 2 $C^2 Cl^6$.	Surchloride carbonique = 2 C Cl^4.	Surchlorure carbonique = C Cl^6.

Bisulfide éthylique. — M. *Morin* (1) a donné quelques détails et a analysé l'huile thialique de M. *Zeise*. Il a montré qu'elle renferme plusieurs degrés de sulfurations de l'éthyle, et qu'on peut obtenir à

(1) Pogg. Ann., XLVIII. 483.

l'état de pureté le plus volatil de ces produits, savoir : le bisulfure éthylique = $C^4 H^{10} + 2 S$. Dans ce but, on distille dans une cornue 2 parties de sulfovinate potassique, 5 parties de foie de soufre ($K S^5$) et 5 parties d'eau. Quand la plus grande partie de l'eau a passé à la distillation, on en ajoute de nouvelle, et l'on continue cette opération tant que l'eau qui distille entraîne de l'huile. On sépare ensuite la combinaison du bisulfure éthylique de l'eau, on la sèche sur du chlorure calcique, et on la soumet à une nouvelle distillation.

Elle entre en ébullition à + 150°, et l'on continue la distillation jusqu'à ce que la température ait atteint + 190° On distille le produit, sans dépasser + 180°, et l'on continue ces distillations jusqu'à ce qu'on obtienne finalement un produit qui passe dans le récipient à +157°, sans que sa température s'élève davantage. A cette époque, il est incolore, oléagineux, doué d'une odeur d'oignons pénétrante et d'une saveur âcre au premier moment, puis douceâtre ensuite. Son poids spécifique est 1,000, d'une manière très-approchée, tel donc qu'il reste indifféremment sur l'eau ou sous l'eau. Il bout à +151° ; il est inaltérable à l'air ; il n'exerce pas de réaction sur les couleurs végétales ; il est presque insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Quand on en approche un corps enflammé, il prend feu, brûle avec une flamme bleue et répand l'odeur de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid, mais à chaud ils se décomposent mutuellement ; l'acide chlorhydrique est sans action ; l'acide nitrique concentré le dissout à l'aide de l'ébullition, avec dégagement de gaz oxyde nitrique : la dissolution est incolore et inodore, et produit un précipité de sulfate barytique beaucoup moins considérable qu'il ne le faudrait pour correspondre au soufre dissous. Quand on la sature par de la potasse, elle reprend son odeur d'oignons. Le bisulfure éthylique se combine avec l'oxyde mercurique et produit une masse jaune. L'acétate plombique produit un précipité jaune dans sa dissolution alcoolique. Le précipité du chlorure mercurique est blanc.

Le sulfide éthylique a été analysé sous la direction de M. *Mitscherlich ;* il est composé de

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	39,381	4	39,70
Hydrogène. . .	8,266	18	8,08
Soufre..	52,648	2	52,22

= $C^4 H^{10} + 2 S$. On n'est parvenu à oxyder le soufre complétement que dans l'appareil de la combustion. L'acide nitrique ne transforme qu'une partie du soufre en acide sulfurique sensible aux réactifs.

SULFIDE ÉLAYLIQUE. — MM. *Lœvig* (1) et *Weidmann* ont décrit un

(1) Pogg. Ann., XLVI, 84.

corps qui paraît être le sulfide élaylique. Pour l'obtenir, ils dissolvaient du chlorure élaylique dans l'alcool, y ajoutaient du sulfure potassique, et conservèrent le mélange dans un flacon bouché. Le sulfure potassique avait été obtenu par la calcination du sulfate potassique avec le charbon, et consistait, en grande partie, en $K S^2$ (ils n'ont pas donné les détails de cette opération; mais l'on sait que $KO\,S\,O^3$, par la réduction au moyen du charbon, produit K S). Après 10 à 12 jours, il s'était déposé dans la liqueur une poudre blanche, légèrement jaunâtre. Après avoir été lavée dans l'eau pure, elle est sèche et légère; elle possède une odeur douceâtre; elle fond à 100° environ. Soumise à la distillation, elle se décompose en laissant un résidu de charbon. Elle brûle avec flamme et en répandant une odeur d'acide sulfureux. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

D'après l'analyse, elle renferme

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	26,13	2	26,57
Hydrogène . . .	4,74	4	4,50
Soufre.	69,87	2	69,33

$= C^2 H^4 + 2 S$. Elle est inaltérable dans l'hydrate potassique bouillant, et la partie qui s'y dissout peut en être précipitée de nouveau dans son état primitif.

Acide sulfurique avec du sulfure élaylique. — Quand on traite cette poudre par de l'acide nitrique bouillant, elle se décompose, et, si l'on évapore la dissolution au bain-marie, quand l'action a cessé, pour chasser l'excès d'acide nitrique, on obtient une masse cristallisée, rayonnée, entourée d'une petite quantité d'acide sulfurique hydraté. Pour chasser tout l'acide nitrique, il faut redissoudre les cristaux dans de l'eau et évaporer la dissolution plusieurs fois de suite Enfin, on sature la dissolution par du carbonate barytique, on filtre le sulfate barytique, et la liqueur donne, par l'évaporation, un sel barytique en cristaux incolores. En décomposant à son tour cette dissolution dans l'eau, par l'acide sulfurique, avec quelques précautions, on obtient le nouvel acide en beaux cristaux blancs. Il possède une saveur acide très-prononcée; il se dissout facilement dans l'eau, et sa dissolution ne se décompose pas par l'ébullition. Le sel barytique ne perd pas d'eau à + 140°, mais on en aperçoit au moment de sa décomposition.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule empirique suivante :

$$BaO\,SO^3 + C^2 H^4 S^{1\,1/2} O^3 + H^2 O$$

Le résultat de l'analyse s'accorde mal avec la formule, surtout quant au carbone, et toute l'analyse dénote quelque faute fondamentale.

M. *Lœvig* appelle cet acide schwefelætherin schwefelsaure, qu'on pourrait traduire par acide sulfosulfélaylique.

En faisant usage de chlorure élaylique brut (qui renferme de l'oxychlorure élaylique) pour préparer les combinaisons précédentes, il obtint, en les distillant avec du sulfure potassique et de l'alcool, un corps que l'alcool entraîne avec lui et que l'eau précipite en flocons blancs. Ces flocons sont très-fusibles, car à + 100° ils fondent, prennent une consistance oléagineuse, et se figent par le refroidissement en une masse jaune-pâle, cassante, qui se decompose par la distillation sèche. L'analyse a fourni 26,59 de carbone et 5,50 d'hydrogène, d'où il déduit, en calculant le deficit pour du soufre, la composition $C^4 H^{10} + 4 S$, c'est-à-dire un quadrisulfure éthylique qui correspond effectivement assez bien aux quantités obtenues. Il est cependant difficile de se rendre compte de la réaction en vertu de laquelle l'elayle a été transformé en éthyle, ce qui n'est probable en aucune façon.

Acide sulfosulféthylique. — M. *Lœvig* (1) a en outre remarqué que, lorsqu'on verse du sulhydrate sulféthylique goutte à goutte dans de l'acide nitrique chaud, et qu'on laisse la quantité ajoutée se dissoudre avant d'en rajouter une nouvelle, on peut finalement decomposer tout l'acide nitrique.

On évapore la dissolution au bain-marie, jusqu'à consistanee sirupeuse, ou bien jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé; dès lors on dissout le résidu dans de l'eau, on sature par du carbonate barytique, on filtre et on évapore jusqu'à ce que la cristallisation commence. On obtient ainsi un sel barytique qu'on redissout dans l'eau et qu'on décompose par de l'acide sulfurique. On peut enlever ensuite l'excès de ce dernier en traitant par du carbonate plombique, précipiter le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré et évaporer à consistance sirupeuse. Cet acide ne cristallise pas; il a une saveur acide âcre et désagréable, qui rappelle l'hydrogène phosphoré. Les sels qu'il produit en se combinant avec les bases sont tous solubles, sans exception.

Le *sel barytique* cristallise en tables rhomboïdales obliques, incolores, très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool anhydre. Il renferme 1 atome d'eau, qu'il perd avant + 100°. Il partage avec l'acide le même goût désagréable, et supporte une température très-élevée avant de se decomposer.

D'après l'analyse il renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	14,58	4	14,58
Hydrogène. . . .	3,05	10	2,95
Oxygène.	18,85	4	18,80
Soufre.	19,09	2	18,91
Baryte.	44,65	1	44,98

(1) Pogg. Ann., XLVII, 153.

$= Ba\,O\,SO^3 + C^4\,H^{10}\,SO$. Il résulte de là que la formule de l'acide est $H^2\,O\,SO^3 + C^4\,H^{10}\,SO$. Cette composition sous cette forme est analogue à l'acide sulfobenzique et à l'acide sulfonaphtalique, avec la différence néanmoins que ces derniers renferment le radical combustible combiné avec $S + 2\,O$.

Huile de pommes de terre. — M. *Cahours* (1) a communiqué un travail sur l'huile de pommes de terre qu'on obtient par la rectification de l'eau-de-vie de pommes de terre. Il a trouvé qu'elle appartient à la catégorie des alcools, en tant qu'elle donne avec l'acide sulfurique une combinaison acide, analogue à l'acide sulfovinique, et qu'elle se combine avec les corps halogènes avec lesquels elle forme des combinaisons éthérées particulières; cependant il n'a pu obtenir les combinaisons éthérées correspondantes avec les oxacides.

Pour purifier l'huile de pommes de terre obtenue comme il vient d'être dit, on la secoue à plusieurs reprises avec de l'eau pure pour enlever l'alcool qui lui reste attaché. On la distille ensuite en faisant usage du thermomètre. On recueille séparément tout ce qui passe à la distillation avant que le point d'ébullition ait atteint + 132°. Tout ce qui distille à partir de ce moment est pur. M. *Cahours* l'appelle bihydrate d'amilène; voici ses propriétés.

C'est un liquide oléagineux, doué d'assez de fluidité, d'une odeur pénétrante et d'une saveur brûlante. Il bout à + 132° sous une pression de $0^m\,76$; son poids spécifique est 0,8184 à + 15°. Il ne s'enflamme que difficilement; il est inaltérable à l'air; il absorbe le gaz chlorhydrique et devient brun.

Les nouvelles analyses de M. *Cahours* ont confirmé les analyses plus anciennes de M. *Dumas*, en vertu desquelles il est composé de $C^6\,H^{12}\,O$ ou bien de $C^{10}\,H^{24}\,O^2$.

Acide sulfamilique. — Le bihydrate d'amilène se combine avec son poids d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe et devient brun. On sature par le carbonate barytique, après avoir étendu d'eau, et on obtient le sel barytique d'un nouvel acide, l'acide sulfamilique (d'amylum, amidon). La dissolution de ce sel est brune, mais on la purifie par des cristallisations réitérées et on la décolore au moyen du charbon animal. On obtient l'acide en précipitant la baryte par l'acide sulfurique. Il peut être évaporé à consistance sirupeuse; une fois M. *Cahours* l'a même obtenu à l'état cristallisé. Il a une saveur à la fois acide et amère. Quand il est concentré il ne supporte pas l'ébullition sans se décomposer : il s'en sépare une huile, et l'acide sulfurique est mis en liberté. Il donne avec les bases des sels solubles qui ont tous une saveur amère.

Le *sel potassique* cristallise en groupes d'aiguilles fines, douées d'une

(1) Ann. de ch. et de phys., LXX, 81.

saveur amère ; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et ne renferme pas d'eau de combinaison. Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	29,59	10	29,56
Hydrogène.	5,15	22	5,32
Oxygène.	3,89	1	3,86
Acide sulfurique. . . .	19,38	1	19,31
Sulfate potassique. . . .	42,21	1	41,95

$= KO\,SO^3 + C^{10}\,H^{22}\,O\,SO^3$. Il paraîtrait donc que l'acide sulfurique enlève à l'huile de pommes de terre 1 atome d'eau, qu'elle se combine ensuite sous la forme de $C^{10}\,H^{22}\,O$ avec 1 atome d'acide sulfurique anhydre, et que cette nouvelle combinaison s'associe 1 atome d'acide sulfurique hydraté dont l'eau peut être remplacée par des bases. Il n'a point fait connaître si l'hydrate potassique avec le concours de l'ébullition sépare l'oxyde organique et donne lieu à du sulfate potassique ; cependant cette réaction paraît être une conséquence probable de ce qui suit.

Le *sel barytique* cristallise en lamelles nacrées, amères, très-solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid, et à peine solubles dans l'éther. Il commence à se décomposer à + 200°. Quand on fait bouillir pendant long-temps sa dissolution dans l'eau, il se précipite du sulfate barytique et il s'en sépare une huile. Aucune donnée précise n'indique si c'est la combinaison $C^{10}\,H^{22}\,O$ ou $C^{10}\,H^{24}\,O^2$. Ce sel renferme 2 atomes d'eau, dont l'un peut être chassé à + 100°, tandis que l'autre persiste dans la combinaison.

Le *sel calcique* cristallise en mamelons blancs, gras au toucher et très-solubles dans l'eau. La dissolution de ce sel dans l'eau se décompose par la simple ébullition. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation.

Le *sel plombique* ressemble au sel barytique : il est très-soluble dans l'eau ; il se décompose peu à peu spontanément dans sa dissolution froide, et se décompose sur-le-champ quand on le porte à l'ébullition. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation.

Le *sel cuivrique* cristallise en lames vert-bleuâtre, déliées et soyeuses.

Le *sel cobaltique* cristallise en écailles rouges, et le *sel argentique* en écailles incolores.

Amilène. — Lorsqu'on soumet l'huile de pommes de terre à la distillation avec de l'acide phosphorique anhydre, en répétant la distillation une couple de fois, l'oxygène de l'huile se combine avec une quantité d'hydrogène correspondante pour former de l'eau, de sorte qu'il en résulte de l'acide phosphorique hydraté et $C^5\,H^{10}$, c'est-à-dire une des nombreuses modifications polymériques de CH^2.

M. *Cahours* l'a appelé *amilène.*

L'amilène est un corps oléagineux, doué d'une odeur aromatique particulière ; il est plus léger que l'eau, et bout environ à + 160°. Sa pe-

santeur spécifique sous forme liquide n'a pas été indiquée, mais la densité de sa vapeur est 5,061.

Il se compose de

	Trouvé.	Atomes.		Théorie.
Carbone.	85,87	5	10	85,95
Hydrogène. . . .	14,13	10	20	14,05

En supposant que sa vapeur est composée de

5 volumes de vapeur de carbone	= 4,214
10 volumes d'hydrogène	= 0,688
condensés de 15 volumes en 1 volume	= 4,902

Les résultats de la théorie et de l'expérience s'accordent assez bien.

Iodure et bromure amilique. — Quand on distille ensemble à une douce chaleur 15 parties d'huile de pommes de terre avec 1 partie de phosphore et 8 parties d'iode ou 2 2/3 de brôme, on obtient des combinaisons éthérées qui sont composées de $C^{10} H^{22} J^{2}$ et de $C^{10} H^{22} Br^{2}$.

L'*iodure amilique* est incolore, plus pesant que l'eau ; son odeur rappelle l'oignon, et sa saveur est mordicante. Il bout à + 120° et produit des vapeurs qui s'enflamment à l'approche d'un corps allumé ; sous forme liquide il ne se laisse pas allumer. Il devient rouge quand on l'expose à la lumière directe du soleil. La dissolution d'hydrate potassique dans l'eau ne le décompose pas, mais bien celle dans l'alcool. Quand on élève la température, il se forme de l'iodure potassique. La densité de sa vapeur, d'après l'expérience, est 6,675 ; elle s'accorde assez bien avec la théorie, en supposant que l'iodure renferme

1 volume d'amilène = 5 volumes C, et 11 volumes H condensés en 1 volume	= 4,966
1 volume de vapeur d'iode	= 8,710
combinés sans condensation en 2 volumes	$= \frac{15\,676}{2} = 6,838$

Le *bromure amilique* ressemble au précédent, quant à ses propriétés physiques ; mais il n'est pas altéré par la lumière solaire. Une dissolution alcoolique d'hydrate potassique le décompose.

M. *Cahours* a entièrement négligé de reconnaître la présence de l'oxyde amilique qui doit se former dans la décomposition de ces corps par l'hydrate potassique, et qui était un point si important pour décider la question qu'il s'était proposée, savoir les propriétés que l'huile de pommes de terre partage avec l'alcool. Il a également négligé d'essayer si en distillant un sulfamilate en dissolution avec des sels formés d'autres acides on obtient des combinaisons d'oxyde amilique avec ces acides.

Au cas où ces combinaisons n'existent pas du tout, il aurait fallu le

dire d'une manière positive, car on ne doit pas négliger un point aussi important dans une recherche théorique.

Il a, en revanche, traité l'huile de pommes de terre par le chlore, et a obtenu une huile brune qui devient jaune par une seconde distillation; elle est douée d'une odeur et d'une saveur irritante; elle bout vers + 180°, elle est insoluble dans l'eau, mais l'alcool la dissout. Elle est inaltérable par une dissolution aqueuse d'hydrate potassique. M. *Cahours* l'appelle *chloramilal*, et la compare avec le chloral Il en donne la composition $C^{10}H^{17}Cl^6O^2$ qui paraît indiquer d'une manière évidente qu'elle n'est pas un produit achevé, mais qu'elle est formée du mélange de deux combinaisons différentes qui n'ont pas été séparées.

Produits de la distillation sèche; acétone. — M. *Plantamour* (1) a montré que lorsqu'on distillait de l'acétone avec de l'acide sulfurique concentré pour préparer l'énol, on obtient une liqueur acide qui renferme de l'acide acétique régénéré, de l'acide sulfureux qui se dégage abondamment, et du soufre qui se précipite.

Acétone et chlorure platinique. — M. *Zeise* (2) a publié les détails de ses intéressantes expériences sur l'action du chlorure platinique sur l'acétone, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 574 (éd. s.).

Je vais ajouter la suite de ses expériences.

Préparation de l'acétone. — La méthode qu'il propose comme la meilleure pour se procurer l'acétone, consiste à introduire dans un de ces vases en fer battu dans lesquels le mercure d'Espagne se rencontre dans le commerce, un mélange de 4 livres d'acétate plombique et 2 livres de chaux vive pulvérisée. On adapte à l'ouverture du vase en fer un tuyau qui ferme convenablement et qui va se rendre dans un réfrigérant qu'on maintient froid par un courant d'eau froide. On abandonne d'abord le mélange à lui-même dans l'appareil; la chaux s'éteint aux dépens de l'eau de l'acétate plombique, et la masse s'échauffe considérablement, sans cependant dégager de l'acétone.

On distille ensuite à feu nu, mais modéré au commencement, et qui vers la fin de l'opération peut aller jusqu'au rouge obscur. On soumet le produit à une seconde distillation au bain-marie sur du chlorure calcique. Après la distillation, il nage sur la dissolution de chlorure calcique une petite quantité d'huile empyreumatique, probablement de la dumasine. On fait digérer ce qui passe à cette opération pendant plusieurs jours sur une forte proportion de chlorure calcique fondu, après quoi on distille au bain-marie les 3/4 du liquide, et laissant le dernier quart qui peut encore contenir de l'huile empyreumatique.

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 326.
(2) Pogg. Ann., 1839. Ergænzungs Band I, 178 et 312.

Chlorure platineux et oxyde énylique. — Au lieu de la méthode pour préparer la combinaison du chlorure platineux et de l'oxyde énylique, que nous avons citée dans le Rapport précédent, et qui consistait à distiller le chlorure platinique avec de l'acétone, M. *Zeise* en a indiqué une autre qui donne un produit beaucoup plus abondant. On broie le chlorure avec la quantité nécessaire d'acétone pour former une bouillie qu'on introduit dans un flacon à large ouverture usée à l'émeril. On abandonne ce mélange à lui-même pendant trois jours, pendant lesquels il dépose la nouvelle combinaison en cristaux bruns. On décante la liqueur brun-noirâtre, et l'on met égoutter les cristaux sur un filtre, où on les lave avec de l'acétone froid qu'on ajoute par petite quantité jusqu'à ce qu'ils deviennent jaunes. On obtient une nouvelle portion de ce sel en évaporant l'eau mère sur de l'acide sulfurique jusqu'à consistance d'un vernis sec, puis on délaye la masse avec de l'acétone et on en fait une bouillie qu'on recueille sur un filtre. On peut encore retirer une petite quantité du sel platinique en distillant au bain-marie les liqueurs de lavages noir-brunâtre, presque jusqu'à siccité, et opérant ensuite comme il a été dit dans le Rapport précédent.

On obtient le sel platinique parfaitement pur en dissolvant les cristaux dans de l'acétone bouillant jusqu'à saturation, filtrant la liqueur bouillante et faisant cristalliser. L'eau mère peut servir à dissoudre une nouvelle portion de cristaux bruts à l'aide de l'ébullition, et produit par le refroidissement des cristaux purs. L'eau mère, parfaitement refroidie, renferme en dissolution encore 1/30 de son poids du sel platinique.

D'après l'analyse il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	19,4260	6	19,6660
Hydrogène.. .	2,8980	10	2,7166
Oxygène. . .	4,9867	1	4,5534
Chlore.. . . .	16,1010	2	19,2710
Platine. . . .	55,5885	1	55,6920

$= C^6H^{10}O + PtCl^2$, c'est-à-dire de 1 atome d'oxyde énylique avec 1 atome de chlorure platineux.

Produits de la métamorphose de ce sel; carbure platinique. — En élevant la température de ce sel jusqu'à + 200° dans un appareil distillatoire, il n'éprouve aucune altération, mais il commence à se décomposer à une température supérieure à 200°; la décomposition est très-rapide aux environs de 300°, et elle ne se termine que lorsque la masse a été incandescente. Il passe à la distillation une liqueur acide, brune, qui répand des vapeurs d'acide chlorhydrique et dont l'eau sépare une huile empyreumatique; il se dégage, en outre, des gaz inflammables, probablement de l'oxyde carbonique et du carbure hydrique. Il reste dans la cornue 60,36 p. 100 d'une matière noire charbonnée

qui se compose de 11,12 p. 100 de carbone et 88,88 p. 100 de platine = Pt C^2. Cette combinaison brûle au contact de l'air en laissant du platine métallique, et l'eau régale en extrait le platine en laissant un résidu de charbon.

Oxyde énylique et oxyde platineux. — Quand on fait bouillir dans une cornue la combinaison d'oxyde énylique avec le chlorure platineux dans de l'eau, et qu'on ajoute de l'eau de temps en temps, il se dissout d'abord une partie du sel qui devient bientôt brun, enfin la partie non dissoute devient brune elle-même, et quand la réaction est terminée, on a une liqueur acide et incolore qui renferme de l'acide chlorhydrique, et au fond une poudre noire qui ne laisse rien apercevoir de métallique. Après avoir été séchée, elle compose les 58,55 p. 100 du poids primitif du sel employé. Elle brûle avec détonation quand on la chauffe. Lorsqu'on la sèche dans le vide et qu'on fait rentrer l'air rapidement dans le récipient, elle brûle avec ignition par la chaleur qui se développe. Quand on l'arrose avec de l'alcool, elle entre en incandescence et brûle; l'éther et l'acétone ne produisent pas le même phénomène si on ne les mêle pas préalablement avec de l'alcool.

Elle se dissout en partie et avec une couleur brun-rouge dans l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique en dissout une partie en se colorant en jaune, et en communiquant la même couleur jaune à la partie insoluble.

M. *Zeise* n'a pas encore analysé ce corps; mais il l'envisage, en attendant, comme une combinaison d'oxyde platineux avec l'oxyde énylique (oxyde acéplatineux). On obtient une poudre noire qui jouit des mêmes propriétés en distillant la combinaison de chlorure platineux et d'oxyde énylique avec de l'hydrate potassique et de l'alcool, jusqu'à ce que le 1/4 de l'alcool employé ait passé à la distillation.

Oxyde énylique, chlorure platineux et ammoniaque. — Le sel platinicoénylique absorbe le gaz ammoniac sans changer d'aspect; il acquiert par là une grande solubilité dans l'eau et l'alcool, mais se dissout moins facilement dans l'acétone.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac au travers d'une dissolution de ce sel dans l'acétone, il se précipite d'abord une petite quantité d'un sel jaune qui se redissout ensuite de nouveau. Si l'on soumet à la distillation la liqueur saturée d'ammoniaque, il se dégage de l'acétone et de l'ammoniaque.

Quand l'excès d'ammoniaque est presque entièrement éloigné et qu'on continue la distillation en faisant croître la température peu à peu, au moyen d'un bain de chlorure calcique par exemple, on obtient dans le récipient une liqueur jaunâtre qui est d'autant plus chargée d'un corps oléagineux que la distillation est plus avancée. Lorsque le résidu a atteint une consistance sirupeuse, il dépose un sel brun-rouge. L'éther extrait

de ce résidu un corps brun, et laisse un sel jaune. En soumettant à la distillation la dissolution éthérée mélangée avec de l'eau, on obtient le même corps oléagineux qui accompagne l'acétone dans la distillation précédente. On l'en sépare en ajoutant de l'eau. Il n'a pas encore été examiné. Le sel jaune qu'on obtient au commencement de l'opération paraît être le même que celui qui est insoluble dans l'éther. Sa composition n'a pas non plus été determinée. Le sel ainsi que l'huile ont tous deux une réaction alcaline, quoiqu'ils ne décèlent point d'ammoniaque par l'odeur.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque produit la même combinaison jaune avec le sel platinicoénylique, mais les produits qui accompagnent la métamorphose sont différents. L'eau et l'ammoniaque en produisent d'autres encore qui sont toutes à étudier.

M. *Zeise* a fait connaître une longue recherche sur la résine platinifére, mais elle n'a pas conduit à des résultats plus précis que ceux qui ont été cités dans le Rapport précédent, p. 577 (éd. s.); il n'a pas non plus publié les analyses des produits.

La résine platinifère, soumise à la distillation sèche, laisse un résidu charbonneux composé de 19,234 p. 100 de platine, et 80,766 de carbone; c'est probablement un mélange de charbon et de carbure platinique.

M. *Zeise* se propose de poursuivre ses recherches intéressantes avec tous les détails possibles, de sorte que j'aurai à y revenir plus tard.

KAKODYLE. — Dans le Rapport de 1838, p. 467 (éd. s.), il a été question des essais intéressants que M. *Bunsen* a fait sur la liqueur fumante de *Cadet* que l'on connait depuis fort long-temps, et qu'on obtient en distillant un mélange sec d'acide arsénieux et d'acétate sodique. Il a été dit que M. *Bunsen* appelle cette combinaison alkarsine, et le produit de son oxydation lente aux dépends de l'air, alkargène. Des expériences postérieures qui vinrent à ma connaissance par la correspondance privée, et qui prouvaient que l'oxygène dans l'alkarsine peut être remplacé par du soufre, en vertu de la réaction de l'hydrogène sulfuré et aussi par d'autres corps halogènes quand on fait réagir leurs hydracides, m'engagèrent à envisager ces corps sous un point de vue différent, quand il s'agissait de faire leur histoire dans la dernière édition allemande de mes Éléments de Chimie (1). L'opinion théorique la plus exacte, selon toute probabilité, consiste à supposer à toutes ces combinaisons un radical composé commun $= C^4 H^{12} As^2$, que je proposai ensuite à M. *Bunsen* de nommer *kakodyle* (2) à cause de l'odeur detestable que possèdent tous ses composés.

(1) T. VIII, p. 714. 724 (édit. allemande).

(2) Le mot dysadil est déjà en usage depuis long-temps, et désigne un minéral d'une origine organique.

M. *Bunsen* a plus tard poursuivi ses recherches et me les a communiquées séparément. Je vais donc rapporter ses résultats avec ses propres mots :

« L'idée d'un radical ternaire, le kakodyle, Kk = $C^4 H^{12} As^2$, s'accorde si bien avec les propriétés de tout le groupe alkarsine, que l'on ne pourrait pas facilement choisir un exemple plus frappant d'un radical composé. L'alkarsine est l'oxyde de kakodyle, Kk O ; on peut l'oxyder directement ou le désoxyder ; il produit des sels incristallisables avec l'acide nitrique et l'acide phosphorique, et, avec l'acide sulfurique, un sel qui cristallise en aiguilles blanches, mais si peu stables, qu'on n'a pas pu en faire une analyse à laquelle on puisse se fier.

L'alkargène est l'acide kakodylique, Kk O^2, et il existe entre cet acide et l'oxyde une combinaison intermédiaire qui ressemble à l'oxyde, mais qui ne fume pas à l'air.

Le kakodyle se combine au soufre en deux proportions différentes. La combinaison la moins sulfurée s'obtient en soumettant l'oxyde (alkarsine) à la distillation avec du sulfhydrate barytique, et rectifiant le produit sur du chlorure calcique mélangé avec un peu de carbonate plombique. Elle est incolore, liquide, plus pesante que l'eau, sent fortement l'oignon, et se transforme peu à peu, par l'influence de l'air, et sans qu'il s'en sépare quelque chose, en un corps cristallisé qui ressemble assez bien à la combinaison suivante, quant à l'extérieur.

La combinaison liquide se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	20,4	4	20,1
Hydrogène. . . .	5,0	12	4,9
Arsenic (1) . . .	62,5	2	61,8
Soufre.	12,1	1	13,2

= Kk S. Les acides faibles, tels que l'acide acétique, ne l'altèrent pas, mais l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique en dégagent de l'hydrogène sulfuré et produisent du sulfate kakodylique et du chlorure kakodylique.

Il dissout le soufre et se combine directement avec lui. L'alcool extrait de cette combinaison un sulfure kakodylique plus sulfuré, qui cristallise pendant l'évaporation de l'alcool. Il se dissout aussi dans l'éther et peut en être obtenu sous forme cristalline. Les cristaux sont inaltérables à l'air. La dissolution alcoolique rougit le tournesol et a une odeur pénétrante d'assa-fœtida. L'analyse a fourni plus de soufre que la formule Kk + 2 S n'en suppose, et presque suffisamment pour former 2 Kk+3 S. Je serai cependant obligé d'en refaire l'analyse en oxydant le soufre par la chaleur rouge. Jusqu'à présent, l'oxydation a toujours été opérée par

(1) Calculé d'après la perte.

l'acide nitrique. Il n'est pas encore bien décidé s'il existe des sulfosels formés par la réunion de ces sulfures avec les sulfobases, mais quelques circonstances paraissent venir à l'appui de cette supposition.

Le *séléniure* et le *tellurure kakodyliques* s'obtiennent par la distillation de l'alkarsine avec le séléniure ou le tellurure sodique. Ils ressemblent parfaitement au Kk S.

Lorsqu'on traite l'oxyde kakodylique par les hydracides du chlore, du brôme et de l'iode, on obtient des combinaisons de son radical avec ces corps halogènes.

Le *chlorure kakodylique*, $Kk\,Cl^2$, est un liquide très-fluide doué d'une odeur étourdissante et nauséabonde au plus haut degré; il ne se fige pas à — 41°, et entre en ébullition à + 109,5. Il ne fume pas à l'air, mais il s'y oxyde, et produit un corps soluble dans l'eau et cristallisable. Le chlorure est insoluble dans l'eau et l'éther, mais il se dissout dans l'alcool et les acides étendus. Il se décompose sous l'eau, produit un peu d'acide chlorhydrique et une nouvelle combinaison qui paraît être un oxychlorure $= Kk\,O + 3\,Kk\,Cl^2$.

En versant goutte à goutte le chlorure ou l'oxychlorure dans une dissolution de chlorure mercurique, il se forme une belle combinaison en lames d'un blanc d'argent et un précipité de chlorure mercureux. Ce nouveau corps se compose, d'après mon analyse, de $Kk\,Cl^4 + Hg\,O$ ou bien de 2 $Hg\,Cl^2 + Kk\,O$. Cette dernière forme paraît être la plus exacte; car, lorsqu'on le traite par une petite quantité d'hydrate potassique, il se précipite de l'oxyde mercurique qui se transforme bientôt de lui-même en chlorure mercureux, en vertu de l'action réductive de l'oxyde kakodylique mis en liberté. Lorsqu'on ajoute un excès d'hydrate potassique, il se précipite de l'oxyde mercureux qui se réduit à l'état métallique par une légère chaleur, tandis qu'il se forme du kakodylate potassique dans la liqueur.

En le soumettant à la distillation avec de l'acide phosphorique, il n'éprouve pas d'altération sensible, ce qui, cependant, devrait avoir lieu si le mercure y est renfermé à l'état d'oxyde. L'acide iodhydrique en précipite de l'iodure mercurique rouge; et quand on le soumet à la distillation avec de l'acide iodhydrique ou chlorhydrique, on obtient de l'iodure ou du chlorure kakodylique, et il reste dans la cornue du chlorure mercurique. Le produit de la distillation avec l'acide chlorhydrique a une odeur qui excite le frisson; le nez enfle, et les yeux se remplissent de sang par la plus petite quantité qui y pénètre. Je croyais d'abord qu'il renfermait $Kk\,Cl^4$, mais l'analyse m'a montré qu'il se compose de Kk Cl qui produit cet effet fâcheux sur les organes de l'odorat par la présence de l'acide chlorhydrique plus concentré et plus volatil.

Le *bromure kakodylique* ressemble au chlorure kakodylique. Il pro-

duit également un oxybromure qui est jaune. Il devient incolore quand on le chauffe, mais il reprend sa couleur jaune par le refroidissement.

J'en ai fait l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	14,87	16	14,71
Hydrogène . . .	3,60	48	3,60
Arsenic	»	8	45,21
Brôme.	34,40	6	35,29
Oxygène. . . .	»	3	1,20

= Kk O + 3 Kk Br^2.

On se procure l'*iodure kakodylique* en distillant une couple de fois l'oxyde kakodylique avec de l'acide iodhydrique liquide. Il accompagne les vapeurs d'eau sous forme d'un liquide jaune et oléagineux. Il ne fume pas à l'air; à l'état isolé, il exige une température supérieure à + 200° pour se volatiliser, et produit alors un gaz d'une couleur jaunâtre analogue à celle de l'acide hypochloreux. Il s'oxyde à l'air et dépose des cristaux prismatiques qui paraissent être une combinaison d'oxyde kakodylique avec un iodure kakodylique plus ioduré.

J'ai fait trois analyses de l'iodure kakodylique qui s'accordent toutes trois avec la formule ci-dessus.

Dans la préparation de l'iodure kakodylique, on obtient un autre corps qui me paraît beaucoup plus intéressant que ce dernier. Il se présente sous forme de croûtes cristallines jaunes, et peut s'obtenir en tables rhomboïdales bien déterminées et transparentes. Il paraît être un oxyiodure correspondant à l'oxychlorure. Je regrette de n'en avoir pu faire l'analyse, soit parce qu'il est très-difficile de l'obtenir pur et parfaitement privé d'iodure kakodylique, soit, et c'est là la raison principale, parce qu'il s'oxyde au contact de l'air, qu'il fume, s'échauffe et prend presque feu comme l'oxyde kakodylique. Il se conserve assez bien sous l'eau, mais la décomposition commence sur-le-champ, dès qu'on l'en sort et qu'on veut le sécher entre des doubles de papier joseph. On peut cependant prouver qu'il doit être un oxyiodure, car, lorsqu'on mélange de l'oxyde kakodylique et de l'iodure kakodylique, et qu'on recouvre le mélange d'un peu d'eau, l'oxyiodure apparaît sous forme de beaux cristaux. Il est toutefois remarquable qu'il ne se forme pas par la distillation de l'iodure et de l'eau, et qu'il repasse à l'état d'iodure par la distillation avec l'acide iodhydrique.

Le *cyanure kakodylique* s'obtient en distillant de l'oxyde kakodylique avec du cyanure mercurique; il produit un sublimé analogue au camphre. Il fond à + 32°,5 en un liquide oléagineux. L'odeur de ce corps amène aussitôt un assoupissement général; les pieds et les mains s'engourdissent; il occasionne même des vertiges et l'évanouissement. Les combinaisons du kakodyle paraissent exercer toutes, sans exception, une

action spécifique sur le système nerveux. Il est surtout remarquable que, lorsqu'on s'expose à l'odeur de ces composés, la langue se recouvre d'une couche noire, quoiqu'on se porte fort bien d'ailleurs.

Le cyanure kakodylique est soluble dans l'eau et produit des cristaux doués de l'éclat du diamant. Il renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone . . .	27,71	6	27,79
Hydrogène. .	4,64	12	4,53
Azote	10,94	2	10,74
Arsenic. . .	56,01	2	56,96

$= C^4 H^{12} As^2 + C^2 N^2$. Il existe aussi un cyanide kakodylique qu'on obtient simultanément avec le précédent, et qui est liquide. Malgré toutes les peines que je me suis données, je n'ai pas réussi à l'obtenir à l'état de pureté.

Les essais que j'ai faits sur ces corps, dans le but de déterminer la densité de leur vapeur, n'ont pas conduit à des résultats aussi satisfaisants que j'étais en droit d'attendre du soin que j'y apportai. Les difficultés insurmontables qui s'attachent à la préparation de ces composés à l'état de pureté parfaite, leur point d'ébullition élevé et la grande facilité à se décomposer à laquelle ils sont en proie, sont les causes des écarts qui se sont présentés.

Cependant, je peux envisager les résultats comme étant suffisamment approchés, pour mettre les rapports de condensation de ce groupe de corps en évidence.

	Densité de la vapeur.	
	Trouvée.	Calculée.
Kakodyle, calculé de la combinaison avec le soufre et avec le cyanogène.	»	7,28
Oxyde kakodylique, formé de 2 volumes de Kk et 1 volume d'oxygène, condensés de 3 à 2 volumes.	7,55	7,83
Sulfure kakodylique = 2 volumes de Kk et 1 volume de soufre, condensés de 3 à 2 volumes.	7,81	8,59
Chlorure kakodylique = 2 volumes de Kk et 2 volumes de chlore, combinés sans condensation en 4 volumes.	»	4,86
Cyanure kakodylique = 2 volumes de Kk et 2 volumes de cyanogène, combinés sans condensation en 4 volumes.	4,63	4,55
Oxychlorure kakodylique = 1 volume d'oxyde kakodylique et 3 volumes de chlorure kakodylique, combinés sans condensation en 4 volumes.	5,46	5,30

Le kakodyle se distingue de tous les autres radicaux composés, connus jusqu'à présent, par la facilité avec laquelle il échange, par double décomposition, les corps simples qui sont combinés avec lui. Sous ce rapport, il se rapproche des radicaux simples.

Avant de terminer, je dois encore dire quelques mots sur un nouveau corps problématique, sur la nature duquel je n'ai pas encore une idée bien nette. Quand on expose de l'oxyde kakodylique à l'action de l'air, de manière à ce que ce dernier n'ait qu'un faible accès, et qu'il ne se forme que la quantité d'acide kakodylique nécessaire pour que la combinaison ne fume plus à l'air, il devient plus soluble dans l'eau, et, soumis à la distillation, il fournit entre + 110° et 140° un corps oléagineux qui passe avec l'eau et qui possède les propriétés suivantes après avoir été dépouillé de l'eau : c'est un corps éthéré dont l'odeur diffère de celle de l'oxyde kakodylique ; il est plus pesant que l'eau, et ne s'y dissout que fort peu ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il ne *fume pas du tout*, ni dans l'air, ni dans le gaz oxygène, mais il s'y transforme lentement en acide kakodylique. Il détonne avec violence quand on le chauffe dans l'air jusqu'à + 60° à 70°. L'idée la plus probable qu'on puisse se faire de ce corps, est de supposer qu'il consiste en un degré d'oxydation du kakodyle, intermédiaire entre l'oxyde et l'acide = 2 Kk + 3 O. Il renferme 20,8 p. 100 de carbone, 5,1 d'hydrogène, 63,9 d'arsenic et 10,2 d'oxygène. Cependant, dans cinq analyses différentes, j'obtins entre le carbone et l'hydrogène le même rapport que celui qui existe dans l'oxyde kakodylique. Soumis à la distillation avec l'acide iodhydrique, il produit de l'iodure kakodylique avec les propriétés et la composition qui lui appartiennent. Avec le cyanure mercurique, il produit un corps noir visqueux qui possède une odeur fort désagréable. Il paraîtrait donc qu'il est une modification isomérique de l'oxyde kakodylique, c'est-à-dire l'oxyde parakakodylique. L'explication de sa formation est alors très-simple : il résulte d'une combinaison d'oxyde kakodylique et d'acide kakodylique soluble dans l'eau, qui se décompose par la distillation et laisse distiller une combinaison isomérique et volatile de l'oxyde kakodylique. D'un autre côté, j'ai trouvé que le phosphate kakodylique, soumis à la distillation, produit l'oxyde kakodylique ordinaire. La vapeur de la nouvelle combinaison ne possède pas la même densité que l'oxyde kakodylique, mais bien 6,816, nombre qui ne s'accorde pas avec $Kk^2 O^3$, quelque soit la manière dont on calcule la condensation de 7 volumes (1) en 2 volumes ou en 3 volumes, elle es constamment inférieure. Si l'on suppose au contraire que les 7 volumes se condensent en 5 volumes, la densité calculée devient 6,49, mais la con-

(1) Puisque l'oxyde kakodylique est considéré comme composé de 2 volumes de kakodyle et de 1 volume d'oxygène.

densation est moins probable. Quand on distille ce nouveau corps avec de l'acide iodhydrique, il reste toujours une petite quantité d'acide kakodylique dans la cornue, ce qu'on pourrait expliquer en disant que l'acide iodhydrique décompose $Kk^2 O^3$ en $Kk J^2$ et $Kk O^2$; mais cet acide kakodylique peut aussi bien s'être formé aux dépens de l'air, de sorte que cette preuve tombe d'elle-même.

Si l'on suppose que la combinaison d'oxyde kakodylique et de chlorure mercurique dont il a été question plus haut se compose de $Kk^2 O^3 + 4 Hg Cl^2$, on arrive à des résultats théoriques qui se rapprochent bien plus de l'analyse que ceux qui ont été déduits plus haut. Cependant, pour acquérir de la certitude à cet égard, il est nécessaire d'étudier les métamorphoses de ce corps.

J'espérais arriver à la solution du problème par l'analyse du précipité qu'on obtient en traitant le nitrate kakodylique avec un excès d'acide nitrique par le nitrate argentique ; mais ce précipité se trouva être d'une nature entièrement différente. Le précipité est composé de petits grains blancs qui, sous le microscope, deviennent des octaèdres réguliers doués de l'éclat du diamant. En masse, il ressemble à la crème de tartre, mais il répand une odeur infecte. Si l'on a soin de ne le mettre en contact avec aucun corps organique, on peut le conserver dans l'obscurité sans qu'il noircisse, et on peut le sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il supporte une température de + 90° sans se décomposer et sans perdre d'eau. Il déflagre à + 100°, et les vapeurs infectes qui se répandent dans l'air s'y enflamment. Sa composition reste la même, qu'on emploie un excès de nitrate argentique, ou bien un excès de nitrate kakodylique pour le préparer.

J'ai fait deux analyses de ce sel qui toutes deux m'ont donné des résultats concordants :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	14,499	12	14,58
Hydrogène	3,573	36	3,56
Arsenic.	»	6	44,67
Oxygène	»	9	14,25
Oxyde argentique.	23,087	1	22,99

$= Ag O + 3 Kk O^3$. Ce sel est par conséquent un sel acide. En le faisant bouillir avec du chlorure barytique, on obtient du chlorure argentique et une liqueur fort acide. Je crois que l'étude des sels neutres de cet acide conduira à des resultats d'un grand intérêt.

On ne peut guère trouver une preuve plus palpable en faveur de l'exactitude de l'opinion qui consiste à considérer les composés organiques comme des combinaisons de radicaux composés avec des corps simples électronégatifs. Auparavant nous ne possédions pas d'exemple

d'un radical composé qui ait été étudié et qui s'accorde jusque dans les moindres détails, si ce n'est le cyanogène, qui, d'un autre côté, appartient à un autre genre de radicaux organiques par ses propriétés d'halogène composé.

J'ai fait une exposition de la composition rationnelle des combinaisons qui résultent de l'action du chlore sur les éthers, à laquelle on a fait l'objection (1) que si la manière d'envisager les composés organiques comme soumis aux mêmes lois que les corps inorganiques, est admissible jusqu'à un certain degré, elle ne l'est plus dans une foule de cas où les composés organiques présentent des particularités qu'on doit laisser subsister tant qu'on en a pas l'explication. « Nous suivons jusqu'à un certain point la chimie inorganique, a-t-on dit, mais nous avons besoin de nouveaux principes au-delà de ce point, où la chimie inorganique nous abandonne et où elle crée de nouvelles difficultés au lieu de nous donner un éclaircissement »

Selon moi, c'est le plus grand obstacle qu'on puisse opposer aux efforts que nous faisons pour arriver à la vérité sur la composition des corps organiques, que de vouloir chercher des principes nouveaux et inconnus pour guider notre jugement. Depuis qu'il a été reconnu dans la chimie organique que les détails de composition que nous pouvons concevoir facilement, conservent les mêmes rapports et sont soumis aux mêmes lois que les composés inorganiques, nous avons un fil conducteur auquel nous pouvons nous fier. Ce fil, il est vrai, conduit à un écheveau très-embrouillé et difficile à dévider; mais, tant que nous ne le quittons pas volontairement, il ne peut se perdre, mais si nous l'abandonnons l'écheveau reste embrouillé. D'un autre côté, il ne faut pas s'imaginer qu'il suffise de tenir le fil en main pour que l'écheveau se dévide avec facilité, il est souvent tellement embrouillé, qu'il faut beaucoup de patience et de persévérance pour en venir à bout, et il ne faut perdre ni l'une ni l'autre. Nous devons procéder avec connaissance de cause, choisir les lois connues de la nature pour point de départ dans nos recherches, et démêler les rapports qui existent, et ne pas tâtonner au hasard à la recherche de nouveaux principes ou de nouvelles explications, car ce sont eux qui nous conduisent à la théorie des substitutions, à celle des types et des places relatives des atomes qui déterminent le rôle chimique, etc., etc. C'est une opinion dépourvue de toute conséquence que de vouloir qu'il existe un point autour duquel les lois ordinaires de la nature et les modes de combinaisons chimiques soient vrais d'un côté, tandis que de l'autre côté il y a d'autres rapports qui reposent sur d'autres lois. On reconnaîtrait aussitôt que cette idée est illogique, artificielle et en contradiction avec

(1) Ann. der Pharm., XXXII, 72.

l'immutabilité des lois de la nature, si l'on voulait essayer de déterminer et d'assigner la place de ce point dans la série des combinaisons chimiques, et de mettre en évidence les principes modifiés qui s'en suivent. Je suis convaincu que l'impossibilité de déterminer un semblable point et de rendre ces principes nouveaux admissibles, finira tôt ou tard par détruire radicalement la diversité d'opinions sur le mode de composition des corps organiques.

Distillation sèche de la gomme benjoin. — M. *Cahours* (1) a soumis la gomme benjoin à la distillation sèche. On croyait avant lui que le benjoin produit par la distillation sèche une huile pyrogénée qui se transforme à l'air en acide benzoïque; c'est cette huile qu'il s'est proposé d'examiner. Quand on distille le benjoin dans une cornue de verre et à feu nu, il passe un liquide brun un peu visqueux et plus pesant que l'eau. En soumettant ce produit à une nouvelle distillation avec de l'eau, il distille une huile volatile qu'on sèche sur du chlorure calcique et qu'on obtient incolore après une troisième distillation; elle possède une odeur aromatique agréable et une saveur brûlante; elle est plus pesante que l'eau et y est presque entièrement insoluble. Elle bout environ à + 205°, et renferme :

	Trouvé.		Atomes.	Théorie.
Carbone	73,15	73,06	18	73,37
Hydrogène. . . .	5,89	5,83	16	5,51
Oxygène.	20,96	21,11	4	21,12

$= C^{18} H^{16} O^{4}$; or, cette formule représente la composition de l'acide cinnamique hydraté. Cette combinaison n'est cependant point de l'acide cinnamique, car l'hydrate potassique la transforme en benzoate potassique et une huile surnageante sur l'eau et qui ressemble à la benzine. L'acide nitrique la transforme en huile d'amandes amères et une résine; le chlore en chlorure benzoïque et un autre corps qui, par le traitement avec un alcali, donne une résine poisseuse.

Il est bien remarquable qu'il ait entièrement échappé à M. *Cahours*, que la gomme benjoin renferme, le plus souvent, 1/5 de son poids d'acide benzoïque, qui n'est pas détruit par la distillation sèche, et qui, par conséquent, doit se retrouver inaltéré dans les produits de la distillation, ce qui est mis, du reste, en évidence par la réaction de la potasse caustique sur l'huile. Et l'huile, d'après cela, est une combinaison d'acide benzoïque avec un autre corps, dont on pourrait facilement déduire la composition par l'analyse; mais celle-ci n'a probablement pas été calculée avec exactitude par M. *Cahours*.

L'analyse a donné un excès de 0,4 p. 100 d'hydrogène sur le calcul, faute trop considérable pour être attribuée à une erreur d'observation.

(1) *L'Institut*, 1839, n° 275, p. 141.

La formule $C^{18} H^{16} O^4$ ne peut donc pas être exacté. En voici une qui s'accorde mieux :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone	73,06	18	72,868
Hydrogène. . .	5,89	18	5,948
Oxygène. . . .	21,11	4	21,184

Si l'on retranche de $C^{18} H^{18} O^4$ les éléments de l'acide benzoïque $C^{14} H^{10} O^3$, il reste $C^4 H^8 O$ ou bien $C^4 H^6 O$, d'après la formule de M. *Cahours*, pour le corps que la potasse sépare. Or, celui-ci, qui compose justement la partie intéressante de toute la recherche, n'a pas été étudié. Il peut se faire qu'il soit un oxyde qui, à la façon de l'oxyde éthylique, peut se combiner avec d'autres acides, et dont l'oxygène peut être remplacé par des corps halogènes ; peut-être se compose-t-il d'une manière analogue à l'alcool de $C^4 H^{10} O^2$; peut-être aussi a-t-il perdu 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, sous forme d'un atome d'eau, au moment de son isolement, et consiste en $C^4 H^6$.

M. *Couërbe* (1) a fait quelques expériences sur les produits de la distillation des xanthates de M. *Zeise*, et M. *Péligot* (2) en a fait sur l'acide ulmique qui se produit quand on chauffe de la sciure de bois avec de l'hydrate potassique dans un creuset. Leurs résultats ont été communiqués d'avance à l'Académie des sciences de Paris. Il en sera question ici quand leurs Mémoires auront été publiés ; car il arrive souvent que les résultats sont plus ou moins différents à la première publication de ce qu'ils sont plus tard, quand on à mûrement réfléchi sur le sujet et qu'on le publie dans son ensemble.

Analyse de végétaux ou de leurs parties. — M. *Péligot* (3) a fait venir du jus de la canne à sucre des Indes occidentales, conservé d'après la méthode d'*Appert*. Ce jus était parfaitement bien conservé. Évaporé à une douce chaleur, il laissa un résidu qui se figea après quelques jours en une masse cristalline presque incolore de sucre pur. Il trouva dans le jus 20 p. 100 de sucre, 1,5 d'albumine et de sels et 78,5 d'eau.

La canne à sucre, même séchée sur place à + 60°, perd 72 p. 100 d'eau, et laisse un résidu de 9,9 p. 100 de fibres végétales et 18,0 de sucre. La canne renferme donc 90,1 p. 100 de jus sucré, dont on ne peut guère exprimer que 50 p. 100.

M. *Herberger* (4) a analysé les fleurs et les bractées du tilleul ; M. *Schlesinger* (5) les feuilles de digitalis ambigua ; M. *Bley* (6) a trouvé

(1) Comptes-rendus, 1839, 1er sem., 450.
(2) Ibid., 2e sem., 135.
(3) Journ. für pract. Chemie, XVIII, 249.
(4) Buchner's Repert., XVI, 1.
(5) Ibid., 24.
(6) Ibid., XV, 329.

dans l'erica vulgaris de l'amidon et de l'acide fumarique ; c'est-à-dire les mêmes éléments que dans la mousse d'Islande.

M. *Renisch* (1) a analysé le polygala amara : il est parvenu à obtenir le principe amer en lamelles cristallines, mais non entièrement délivré de résine.

M. *Braconnot* (2) a examiné la matière noire de l'agaricus attramentarius. Le dessous de ce champignon est garni de feuillets incolores, qui se réduisent d'eux-mêmes en une bouillie noire. On les lave avec de l'eau sur un tamis de soie, qui laisse égoutter un liquide dans lequel se dépose une poudre noire. Cette matière noire est un mélange d'ulmine, d'acide ulmique, d'un corps noir comme du charbon et insoluble dans l'alcali, d'un peu d'huile grasse et de sels terreux.

Il aurait été bien intéressant d'extraire cette matière incolore, qui se transforme sous l'influence de l'air en ce corps noir, et de l'examiner avant sa métamorphose. Ce fait rappelle la propriété du spiræate potassique, qui se décompose, par l'influence de l'air, en acétate potassique et en acide mélanique. (Rapport 1839, p. 487, éd. s.)

(1) Buchner's Repert., XVII, 289.

(2) Ann. de ch. et de phys., LXIX, 234.

CHIMIE ANIMALE.

LES ANIMAUX ABSORBENT-ILS DE L'AZOTE DE L'AIR PAR LA RESPIRATION? — Dans le Rapport précédent, p. 413 (éd. s.), j'ai mentionné les expériences importantes de M. *Boussingault*, qui montrent que certaines plantes, telles que les légumineuses, possèdent la propriété d'absorber l'azote de l'air et de se l'associer comme élément intégrant de la plante; tandis que d'autres espèces de plantes, telles que les graminées, sont dépourvues de cette propriété.

On a souvent abordé la question importante, qui consiste à décider si les animaux absorbent de l'azote de l'air et l'assimilent comme élément à leur corps.

En examinant l'air expiré par des animaux, on a trouvé, tantôt qu'il y avait eu absorption d'azote, d'où ce dernier aurait passé dans le corps comme élément; tantôt que l'air expiré renfermait le même volume d'azote qu'avant l'aspiration, et tantôt que l'air expiré renfermait plus d'azote que l'air aspiré.

Les expériences les plus rigoureuses ont prouvé que l'azote de l'air aspiré est entièrement passif, et que l'azote ne peut pas être assimilé de cette manière; de plus, que le sang, ainsi que tous les liquides en contact avec l'air, renferme de l'azote et de l'oxygène, dans un rapport qui dépend du mélange d'air aspiré; que, lorsque l'azote est en plus forte proportion, le sang en absorbe, et que, lorsqu'il est en moins grande proportion, il rend une partie de celui qu'il avait absorbé. On peut dire que les expériences ont complétement décidé la question de la respiration, et que la plus ou moins grande quantité d'azote qui se trouve dans le corps d'un animal est tout à fait indépendante de la quantité d'air aspiré.

Il n'y a aucune difficulté à reconnaître l'origine de l'azote dans les animaux carnivores, mais il n'en est pas ainsi dans les animaux herbivores. Il se présente immédiatement cette question : est-ce que la nourriture végétale que prend l'animal chaque jour renferme une quantité d'azote correspondant à celle qui se sépare chaque jour par les excréments?

M. *Boussingault* (1) a tâché d'éclaircir cette question, dont il a été

(1) Ann. de ch. et de phys., LXIX, 234.

fait mention dans le Rapport précédent, p. 607 (éd. s.), par de nouvelles expériences plus étendues et plus complètes. Les deux animaux employés étaient une vache à lait et un cheval. On les avait nourris, pendant un mois entier avant l'expérence, des mêmes aliments qu'ils devaient prendre pendant l'expérience, sans qu'ils augmentassent ou diminuassent sensiblement de poids pendant ce temps. L'expérience dura trois jours. Le poids de l'animal était le même après l'expérience qu'avant l'expérience. On pesa exactement tant la boisson que la nourriture, et on analysa une petite quantité de chacune d'elles : l'eau, dans l'intention de déterminer les sels qu'elle renfermait à l'état de dissolution, et la nourriture, dans l'intention d'en déterminer les quantités de carbone et d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, ainsi que les parties inorganiques incombustibles qu'elle renfermait. On connaissait donc la quantité de chaque élément que l'animal avait pris pendant l'expérience. On recueillit, sécha, pesa et analysa exactement les excréments de l'animal, l'urine et le lait, en en déterminant le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, ainsi que les matières incombustibles (cendres) qu'elles renfermaient. Le poids de l'animal n'avait pas changé pendant ces trois jours. Il n'a pas été possible de déterminer, par des expériences directes, la perte que l'animal devait éprouver par la respiration et la transpiration cutanée.

Je passe sous silence les tableaux numériques, qu'on trouvera dans le Mémoire, et je n'indiquerai ici que les résultats. La quantité de matières organiques qui avaient servi de nourriture était plus considérable que celle des excréments.

La nourriture que la vache prenait dans les 24 heures renfermait 27 grames d'azote de plus que les excréments, urine et lait rejetés pendant ce temps. La perte d'hydrogène et d'eau pendant les 24 heures n'était pas exactement dans le rapport convenable pour former de l'eau : 19,8 grammes d'hydrogène s'étaient séparés sous une autre forme. M. *Boussingault* suppose que cet hydrogène a été transformé en eau aux dépens de l'oxygène de la respiration. La nourriture renfermait 2211,8 grammes de carbone de plus que les excréments. En supposant que ce carbone, au moins pour la plus grande partie, s'est séparé par la respiration sous forme d'acide carbonique, il en résulte que la vache a expiré 4,052 litres d'acide carbonique pendant les 24 heures, et que, pour cet effet, elle a absorbé l'oxygène de 19 mètres cubes d'air, c'est-à-dire à peu près cinq fois plus qu'un homme adulte. L'évaporation cutanée et pulmonaire avait enlevé pendant ce même temps 35 litres d'eau.

La nourriture du cheval dans 24 heures renfermait 24 grammes d'azote de plus que les excréments et l'urine (1). Il y avait un excès de 25 gram-

(1) La nourriture de la vache pour les 24 heures se composait de 15 kilogram-

nes d'hydrogène sur l'hydrogène et l'oxygène perdus probablement sous orme d'eau. 2465 grammes de carbone avaient disparu, qui supposent ue le cheval avait expiré 4584 litres d'acide carbonique pendant les 4 heures. L'évaporation pulmonaire et cutanée avait enlevé 56 1/2 lires d'eau.

Ces expériences montrent par conséquent que la nourriture des animaux herbivores renferme plus d'azote que les excréments qu'ils rejetent, d'où il résulte qu'il ne peut pas être question d'une assimilation de azote de l'air. Il est vrai que les expériences ne déterminent point de uelle manière cet excès d'azote qui provient de la nourriture est emloyé, ni sous quelle forme il s'échappe avec l'évaporation, tant cutanée ue pulmonaire; mais quelle que soit l'exactitude physiologique que cette étermination puisse avoir, elle n'a aucune influence sur la question rincipale.

Un autre résultat, qui ressort de ces expériences, est que les excréents de la vache renfermaient 31,6 grammes, et ceux du cheval 12,5 rammes de parties incombustibles (cendres) de plus que l'eau et la ourriture qu'ils avaient pris n'en renfermaient.

M. *Boussingault* a indiqué la raison pour laquelle les nombres, dans expérience avec la vache, étaient un peu plus fort qu'ils ne devraient être; mais cet excès de matières inorganiques dont nous n'avons pas u jusqu'à présent devoir attribuer la production à d'autres éléments, ontre ou bien que notre supposition était fausse, ou bien, ce qui peutre est plus vrai, que la composition de la nourriture calculée d'après petites quantités analysées, ainsi que celle des excréments, n'avait pas teint toute l'exactitude numérique qu'on pourrait désirer, et qui problement ne se laisse pas atteindre actuellement aussi aisément que uteur ingénieux ne l'avait supposé.

ANALYSE DE CORPS RENFERMANT DE LA PROTÉINE. — M. *Julius Vol* (1) a fait quelques analyses de corps qui renferment de la protéine, tels e l'albumine, la fibrine et la caséine. Ces analyses, qui ont été exécues dans le laboratoire de M. *Liebig*, l'ont conduit au résultat suivant :

	Albumine.	Fibrine.	Caséine.
Carbone.	53,08	53,76	52,53
Hydrogène. . .	6,92	7,27	7,72
Azote.	16,78	18,59	16,20
Oxygène. . . .	23,22	20,38	23,45

s de pommes de terre, qui renferment 50 grammes d'azote, et 7 1/2 kiloammes de foin sec, qui en renferment 151,5 grammes; donc en somme 201,5 ammes d'azote. Les excréments au contraire ne renfermaient que 174,5 grammes zote. La nourriture du cheval se composait de 7 1/2 kilogrammes de foin et 7 kilogrammes d'avoine, qui renferment en tout 139,4 grammes d'azote, tandis e les excréments n'en renfermaient que 115,4 grammes.

(1) Ann. der Pharm., xxx, 20.

On voit au premier instant que ces résultats se rapprochent assez de ceux de M. *Mulder* (Rapport 1838, p. 515 et 1839, p. 612, éd. s.), quand même il y a une différence notable entre les quantités de carbone. M. *Vogel* croit avoir obtenu des résultats plus exacts que M. *Mulder*, e ajoute que lorsqu'il diffère de M. *Mulder*, ce n'est pas sans bonne raison ni faute d'avoir examiné suffisamment le point de divergence. Ces paroles d'un débutant dans la carrière scientifique dénotent une bien grande confiance dans sa propre habileté et dans son jugement.

Les expériences connues de M. *Mulder* ont montré que lorsque pa l'influence de réactifs, tels qu'en saturant par la potasse caustique, o détruit la combinaison de soufre, de phosphore et de phosphate calciqu qui cause la différence de ces corps, l'alcali se combine avec une matière organique, la protéine qui est identique pour tous trois quant à s composition et ses propriétés; d'où il suit, que quand même ses nombreuses analyses ne le prouvent pas, la partie organique, c'est-à-dire l combinaison de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène doit êtr identique. M. *Vogel* trouve de son côté qu'il existe le même rapport entre l'albumine, la fibrine et la caséine du règne animal, qu'entre l'ami don, le sucre et la gomme du règne végétal, avec cette différence néan moins, que les trois premières renferment de l'azote en quantité variable que la fibrine en contient le plus, puis l'albumine, et ensuite l caséine.

Composition du sang. — M. *Fr. Simon* (1) a communiqué un Mémoire sur la composition du sang. Le but de ses recherches consiste prouver que les corpuscules du sang se composent de caséine et d'héma tine, et que par conséquent ce que j'ai appelé globuline n'est autre chos que de la caséine.

Voici les preuves qu'il avance en faveur de son assertion :

1° Lorsqu'après avoir privé le sang de la fibrine, en le fouettant, o élève sa température à + 48° et qu'on y introduise de la présure en sa turant à la même occasion l'alcali libre par de l'acide acétique dont o doit ajouter un léger excès, il commence bientôt à s'épaissir; sa couleu devient plus foncée, et il dépose au fond du vase une masse ferme. E ajoutant de l'eau à cette époque, on dissout l'albumine, l'hématine, etc. et l'on obtient une liqueur rouge dans laquelle on voit nager, à l'aid du microscope, les globules du sang avec une couleur plus claire. E filtrant, la liqueur rouge traverse le filtre et les globules du sang resten sur le filtre où on les lave. Ces globules, bien lavés, sont la caséine d sang. La liqueur rouge se coagule par une élévation de température, et i se dépose de l'albumine.

2° Lorsqu'on fait bouillir dans de l'alcool hydraté un gâteau de sang

(1) Archiv. der Pharm., XVIII, 35

ussi bien dépouillé de sérum que faire se peut, l'alcool extrait l'héma-ne et la caséine, et laisse l'albumine.

5° En neutralisant du sang, légèrement chauffé, par de l'acide acéti-ue, de manière à ce qu'il ait une réaction acide, et qu'on l'abandonne lui-même à une chaleur modérée, il finit par s'épaissir et par former n gâteau; en reprenant celui-ci par l'eau, les flocons de caséine se pré-pitent au fond du vase, et sont rouges quand même l'eau a extrait pres-ıe toute l'hématine.

Ces faits ne sont pas dépourvus d'intérêt, mais ils ne prouvent pas écisément ce que M. *Simon* voulait qu'ils prouvassent. Il n'est point t que deux corps qui partagent une même propriété doivent être le ême corps, il faut pour cela que toutes leurs propriétés soient les êmes. On a tort de les considérer comme identiques quand ils diffèrent r une seule propriété.

J'ai montré que les globules du sang, isolés au moyen d'une dissolu-n de sulfate sodique, lavés avec cette dernière et redissous dans au, se coagulent complétement dans la liqueur lorsqu'on chauffe et ant que la température ait atteint + 85°. L'on sait, d'un autre côté, e le lait écrémé ou non, parfaitement neutre ou légèrement acide, ıt être chauffé à l'ébullition et maintenu à cet état indéfiniment, sans e la caséine se coagule.

La globuline et la caséine ne peuvent donc être le même corps.

C'est un principe faux, en chimie animale, de vouloir conclure à l'iden-é de corps qui présentent certaines analogies dans leurs propriétés; cette manière on nuit plus à la science que lorsqu'on envisage comme férents des corps qui dans la suite n'en feront qu'un seul. C'est ainsi on a désigné par osmazôme peut-être 20 corps différents, on a posé la ptyaline comme partie constituante de presque tous les liquides corps, lorsqu'on ne connaît pas encore de caractère bien dé-miné à l'osmazôme, et que les propriétés de la ptyaline sont loin tre connues à fond. On apporte ainsi dans la science des erreurs on adopte sur paroles, qui peuvent se conserver peut-être fort long-ps, et qui exigent ensuite des travaux très-pénibles pour les redres-partout où elles se sont introduites. On commettrait une erreur ssière en envisageant comme identiques des corps tels que la fibrine, umine, la globuline, la caséine, la cristalline, qui ont pour ainsi la même composition, et qui sont tous transformés en protéine par fluence des réactifs. Il faut au contraire concentrer tous nos efforts r tâcher de découvrir et de déterminer leurs différences, même les s minimes, de manière à ce qu'ils soient bien caractérisés et qu'on sse sans difficulté les reconnaître partout où ils se rencontrent.

La méthode analytique de M. *Simon*, qui pourrait bien donner lieu uelques objections, est en peu de mots la suivante : on pèse un vase

avec un petit balais de ris, on recueille le sang d'une veine qu'on vient d'ouvrir en le fouettant continuellement jusqu'à ce que la fibrine se soit déposée, et l'on pèse de nouveau, ce qui fait reconnaître le poids du sang. On recueille la fibrine, on la fait égoutter, on la lave avec de l'eau à plusieurs reprises, on la sèche et on la pèse. Cela posé, on réduit la fibrine en poudre, on la fait digérer dans l'éther pour enlever la graisse, et on pèse la graisse.

On pèse ensuite une certaine quantité du sang privé de fibrine, 10 à 30 grammes, par exemple ; on les coagule par l'ébullition, et on évapore à siccité en agitant continuellement pour que le résidu ne se prenne pas en masse. On pèse le résidu sec, on le pulvérise, en extrait la graisse au moyen de l'éther, et l'on fait bouillir le résidu avec de l'alcool à 50 p. 100, qu'on renouvelle tant qu'il se colore ; il faut le renouveler 5 à 8 fois environ. La partie insoluble est l'albumine, qu'on sèche et qu'on pèse. La dissolution alcoolique se trouble par le refroidissement. On décante la liqueur claire, on distille l'alcool, et le résidu renferme une dissolution aqueuse mélangée de flocons d'hématine et de caséine. On essaie si l'alcool produit un précipité, auquel cas on en ajoute tant qu'il s'en forme. La substance qui se dépose par le refroidissement de la dissolution alcoolique, et celle qui se sépare pendant la distillation de l'alcool sont la même substance qu'on recueille sur un filtre. C'est un mélange d'hématine et de caséine, qu'on sépare l'une de l'autre par une ébullition prolongée dans de l'alcool acidifié par un peu d'acide sulfurique, tant que la dissolution se colore. La partie qui ne se dissout pas est traitée ensuite par l'alcool pour la laver, séchée et pesée. C'est la caséine (sulfate de globuline dont l'acide sulfurique a échappé à l'opérateur). La dissolution renferme du sulfate d'hématine dont on sépare l'hématine par la méthode de M. *Lecanu* (Rapp. 1838, p. 517, éd. s.).

On évapore à siccité la dissolution restante après la distillation de l'alcool, et l'on pèse le résidu.

M. *Simon* suppose que ce résidu se compose d'osmazôme, de sucre, de ptyaline, de lactates alcalins, de chlorure sodique, de chlorure ammonique, et peut-être d'urée. Il n'a indiqué que très-incomplétement la méthode qu'il a suivie pour les séparer, en se proposant d'en faire l'objet d'un travail plus soigné.

Voici les résultats de 7 analyses de sang :

LE SANG renferme en 1000 parties.	D'un jeune homme de 17 ans en bonne santé.	Du même individu.	D'une femme de 28 ans non mariée.	D'un homme de 48 ans souffrant de la pneumonie.	D'un homme de 56 ans au commencement d'une phthisie pulmon.	D'un veau.	D'un bœuf.
Eau...............	791.900	791.900	798.656	803.179	803.404	777.279	795.000
Fibrine............	2.011	2.011	2.208	5.632	3.443	2.600	n'ont pas été déterminées
Graisse de fibrine...	0.089	0.089	0.126	0.189	0.153	0.121	
Graisse du sang.....	1.889	2.266	2.587	4.147	0.643	4.070	5.590
Albumine..........	75.590	74.160	77.610	121.721	102.100	83.925	95.050
Caséine (globuline).	105.165	103.000	100.890	52.071	74.948	105.925	83.868
Hématine..........	7.181	7.210	5.273	2.752	2.466		6.335
Matière extractive, sucre, sels, etc., etc.	14.174	12.360	9.950	10.339	11.258	24.444	11.181
Perte..............	2.001	7.004	2.700	»	1.585	1.636	2.981

Action de quelques réactifs sur le sang. — M. *Hamburger* (1) fait quelques essais sur les modifications que le sang artériel frais prouve par l'influence de réactifs à l'état de dissolution.

L'*iode* produit un coagulum foncé si l'albumine s'y trouve encore; uand elle a été séparée, le sang devient brun et épais. Les acides minéraux concentrés produisent un coagulum foncé, tandis que, lorsqu'ils ont étendus, les acides organiques concentrés communiquent au sang une couleur plus foncée sans produire de coagulum; le sang devient moins fluide, la fibrine ne se sépare pas, et il n'y a pas trace de coagulum, même après plusieurs jours.

L'*acide arsénieux* et l'*alun* produisent la même réaction.

Les *sels à base alcaline* communiquent au sang une couleur rouge intense, et préviennent la séparation de la fibrine s'ils sont concentrés; mais, quand on ajoute de l'eau, la fibrine se sépare après quelques instants. Les sulfosels des alcalis donnent une couleur noire et empêchent la coagulation. Le *chlorate potassique* produit un coagulum noir, tandis que l'iodure potassique ne produit pas de réaction.

Les *sels métalliques* qui donnent une couleur noire au sang et qui le coagulent sont le nitrate argentique, le nitrate bismuthique, l'acétate cuivrique, le nitrate mercurique, le chlorure mercurique et l'iodure ferrique. Les autres sels donnent une couleur noire ou une couleur rouge plus intense sans coaguler le sang. L'acétate de morphine et le nitrate de strychnine donnent un coagulum brun-foncé. L'infusion de noix vomique ou d'opium ne produit pas de réaction.

La *décoction de digitalis purpurea* produit un coagulum foncé.

Les *acides tanniques* de différentes espèces produisent aussitôt un coagulum noir.

(1) Froriegs neue Notizen, 1839, n° 258.

Les décoctions de *coloquinte*, de *jalap*, de *colchicum*, d'*ipécacuanha*, de *café grillé* ne produisent pas de changement. Le sucre, l'amidon et la gomme sont également sans action, la fibrine se dépose comme dans le sang non mélangé, et pas plus tôt.

Sang dans le ver de terre. — M. *Hünefeld* (1) a communiqué quelques observations sur le sang des gros vers de terre. Quand on lave le ver dans de l'eau pure, qu'on l'essuie avec un linge sec pour enlever le mucus, qu'on coupe la tête à son origine et qu'on place l'autre partie du ver sur une lame de verre inclinée, on peut obtenir une goutte de sang rouge environ pour chaque ver. C'est une liqueur claire, rouge-bleuâtre, qui devient parfaitement rouge à l'air, et dans laquelle on ne peut distinguer de globules de sang même avec le plus fort grossissement. Séchée à une douce chaleur, le résidu se redissout entièrement dans l'eau et lui donne une faible réaction alcaline. Il se trouble par la chaleur; le chlore et les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique le coagulent, mais l'acide phosphorique et l'acide acétique sont dépourvus de cette propriété.

L'alcool le coagule aussi. On n'a pas pu déterminer exactement s'il renferme de la fibrine.

Après la combustion, il laisse des cendres rougeâtres dont la dissolution dans l'acide chlorhydrique produit les réactions du fer. Même le sang coagulé et décoloré par le chlore produit les réactions du fer.

Il paraîtrait donc que ce sang renferme de l'albumine et de l'hématine, quoique privé de fibrine et de globuline.

Acide carbonique de l'air expiré. — M. *Coathupe* (2) a fait quelques essais sur la quantité d'acide carbonique que renferme l'air expiré à différentes époques de la journée. Il a confirmé les données de *Proust*, savoir, qu'elle est variable. L'haleine renferme une plus forte proportion d'acide carbonique le matin et pendant la nuit que pendant le jour; la quantité varie en moyenne entre 4 1/3 et 5 1/3 p. 100 du volume d'air expiré. La proportion est plus forte quand l'estomac est vide que pendant la digestion; le vin, les passions, etc., etc., la diminuent. Voici les principaux résultats qu'il déduit de ses expériences :

1° Le nombre de respirations d'un homme adulte bien portant varie entre 17 et 23 par minute; on peut donc, en moyenne, en admettre 20.

2° La quantité d'air échangée à chaque respiration par un homme d'une taille moyenne varie entre 14 et 18 pouces cubes anglais; cette quantité est donc, en moyenne, 16 p. 100 a.

3° La quantité d'acide carbonique, dans l'air expiré, peut varier entre 1,9 et 7,98 p. 100, et est, en moyenne, 4 p. 100. Il résulte de là que

(1) Journ. für pract. Chemie, XVI, 152.

(2) L. and E. Phil. Mag., XIV, 401.

chez un homme bien portant et de taille moyenne, il passe, dans les vingt-quatre heures, 266 2/3 pieds cubes anglais d'air au travers de ses poumons, et 20 2/3 pieds cubes de cet air sont transformés en acide carbonique, qui renferme 5,45 onces de carbone, c'est-à-dire 99,6 grains anglais par heure.

Une des causes de la chaleur animale. — M. *Winn* (1) a tâché de montrer qu'une des causes de la chaleur animale réside dans l'extension et la contraction du tissu fibreux des artères pendant la pulsation. On sait qu'une lanière de caoutchouc s'échauffe quand on l'étend. M. *Winn* fit la même expérience avec l'aorte descendante d'un bœuf, après en avoir séparé le tissu celluleux qui l'entoure, et croit avoir remarqué que sa température s'était élevée de 2 degrés Farenheit, après l'avoir successivement tendue et détendue pendant deux minutes, comme elle le fait pendant la pulsation. Il a essayé d'empêcher que cette élévation de température ne provînt de la proximité de son corps, et croit que cette circonstance participe à la production de la chaleur animale. Nous n'approfondirons pas le prix que cette observation peut avoir pour contribuer à l'explication du développement de la chaleur dans les animaux doués d'artères. L'expérience doit décider si le caoutchouc s'échauffe réellement par une extension et une contraction successives, de sorte que sa température soit plus élevée après l'expérience qu'en commençant; car si, par la contraction, il absorbe autant de chaleur qu'il en développe par l'extension, cette explication tombe d'elle-même. Il serait possible qu'il se dégageât continuellement de la chaleur, comme il arrive dans un clou sous le marteau ; le clou finit par rougir, et là, certainement, ce n'est pas le changement de volume seul qui explique le développement de la chaleur. M. *Winn* a trouvé, du reste, une propriété égale que le tissu fibreux partage avec le caoutchouc, celle d'effacer les traits de mine de plomb sur le papier.

Graisse du cerveau. — M. *Frémy* (2) prétend que les espèces différentes de graisses que M. *Couërbe* (Rapport 1835, p. 452, éd. s.) a trouvé dans le cerveau, proviennent de ce que les produits qu'il a examinés n'étaient pas purs. M. *Frémy* n'a trouvé dans le cerveau que trois espèces de graisses dont l'une est la cholestérine, et les deux autres de nouveaux acides gras qui s'y trouvent combinés avec de la soude. L'une de ces dernières est solide, l'autre liquide à la température ordinaire ; toutes deux renferment du phosphore, mais pas de soufre. Il croit que ce dernier s'était glissé dans les analyses de M. *Couërbe* par un mélange d'albumine.

Les expériences de M. *Frémy* ne sont pas encore publiées, j'attendrai qu'elles le soient pour entrer dans les détails.

(1) L. and E. Phil. Mag., XIV, 174.
(2) Comptes-rendus, 1839, II, 703.

PEPSINE. — M. *Wasmann* (1) a fait quelques expériences sur la pepsine, matière propre qui se trouve dans le suc gastrique et dans la muqueuse de l'estomac, et qui contribue essentiellement à la dissolution des aliments. Il a examiné la muqueuse de l'estomac de cochon, qui ressemble beaucoup à celle de l'homme. L'organe qui élabore le suc gastrique n'est pas répandu de tous côtés dans l'estomac, mais il occupe les deux côtés de la ligne qui passe au milieu de la plus grande courbure du fundus jusqu'au cardia. Il forme une ceinture de six à huit pouces de longueur, plus large à la partie inférieure, d'un rouge sale, lisse, mais traversée par quelques sillons profonds. Il y a un grand nombre de vaisseaux sanguins qui partent d'entre les colonnes perpendiculaires dont se compose la muqueuse et qui vont à sa surface. Ces colonnes ne sont pas des tuyaux, mais des glandes d'une nature particulière. Elles ont une largeur de 5 à 5 centièmes de lignes, et se composent de cellules dont le diamètre varie entre 1,6 et 2 centièmes de lignes. Ces cellules sont formées d'un tissu particulier, elles sont fermées de toutes parts et ne présentent ni d'issues ni de communications entre elles. Ces glandes, en forme de colonnes, sont séparées dans leur partie inférieure par un tissu intermédiaire qui disparaît presque entièrement du côté intérieur de l'estomac, de sorte qu'à cet endroit les glandes paraissent être continues. Les sillons qui traversent la surface de la muqueuse ont l'apparence de cellules ouvertes d'où s'écoule ce qu'elles renferment. Ces cellules renferment un noyau rond et aplati, muni d'un enfoncement au milieu et entouré d'une matière grenue (*materia grumosa*).

Les expériences de M. *Wasmann* prouvent que la pepsine provient de ces glandes, et qu'elle est renfermée dans leur membrane et dans la *materia grumosa*. Cette sécrétion s'effectue, selon lui, en ce qu'il se forme continuellement des cellules au fond, qui pressent contre celles qui terminent la membrane dans l'intérieur de l'estomac; ces dernières cellules crèvent par un excès de tension, et leur contenu se déverse dans l'estomac; de cette manière se forment en même temps les sillons dont il a été question plus haut.

La muqueuse de l'estomac renferme, d'après ses expériences, de la pepsine même là où il ne se trouve pas de glandes; mais à ces endroits on peut l'enlever par quelques lavages. On peut, au contraire, laver le tissu glandulaire à plusieurs reprises sans qu'il cesse de fournir de la pepsine, d'où il conclut que la pepsine qui se trouve dans les autres parties de la muqueuse n'est autre chose que du suc gastrique imbu dans les replis de la membrane.

La membrane glandulaire, ainsi que la *materia grumosa*, se dissolvent toutes deux, quoique difficilement, dans l'eau, pourvu que l'eau

(1) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 349 et 353.

renferme un peu d'acide libre. Cette dissolution possède alors la propriété du suc gastrique, de dissoudre complétement le blanc d'œuf cuit dur après 1/2 heure. En faisant digérer la membrane dans beaucoup d'eau à + 30° ou 35° sans l'avoir réduite préalablement en morceaux, mais après l'avoir bien lavée, l'eau extrait, outre la pepsine, une foule d'autres matières; si l'on décante cette eau, qu'on en ajoute de nouvelle et qu'on fasse digérer à froid, il ne se dissout presque que de la pepsine. On peut continuer cette opération avec de nouvelle eau tant que la membrane n'entre pas en putréfaction; l'eau extrait de la pepsine à chaque reprise jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus qu'un tissu dont l'acide chlorhydrique étendu n'enlève aucune matière susceptible de dissoudre des blancs d'œufs cuits durs. Ce tissu est composé de fibres et de lames rondes qui ont un enfoncement au centre.

La dissolution qu'on obtient avec la membrane glandulaire est incolore, un peu visqueuse, et a la propriété de dissoudre très-rapidement le blanc d'œuf dur quand on l'a préalablement rendue acide par l'acide chlorhydrique. Elle renferme, par conséquent, de la pepsine; les réactifs indiquent en outre la présence d'une petite quantité d'albumine qui devient sensible si l'on ajoute quelques gouttes de cyanure ferrosopotassique dans la dissolution acidulée; on obtient un léger précipité de cyanure ferrosoalbuminique.

Lorsque, sans acidifier la dissolution, on élève sa température à 75° ou 100°, elle se trouble pourvu qu'elle ne soit pas trop étendue; il se dépose des flocons d'albumine coagulée et un peu de pepsine modifiée. La liqueur filtrée a perdu toute sa viscosité primitive, mais elle a conservé la propriété de dissoudre le blanc d'œuf coagulé à l'aide d'un peu d'acide chlorhydrique. Quand on la porte à ébullition, elle se trouble de nouveau et perd sa faculté de dissoudre le blanc d'œuf coagulé. La dissolution dans l'acide acétique des flocons coagulés n'est pas précipitée par le cyanure ferrosopotassique, et n'exerce aucune action dissolvante sur le blanc d'œuf coagulé, même avec le concours de l'acide chlorhydrique.

Il paraîtrait donc que la pepsine est une substance peu soluble dans l'eau, qui ressemble à l'albumine en ce qu'elle se coagule vers + 100°, mais qui en diffère en ce qu'elle ne produit pas de combinaison avec le cyanure ferrosopotassique qui soit insoluble dans l'eau.

La dissolution de la membrane glandulaire dans l'eau entre assez vite en putréfaction; malgré cela, elle conserve son pouvoir dissolvant pour le blanc d'œuf coagulé pendant cinq à six semaines, pourvu toutefois qu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique. Quand on évapore la dissolution fraîche à siccité, il reste une masse brune, grisâtre, visqueuse, qui sent la colle-forte et qui ressemble à un extrait. La dissolution dans

l'eau est trouble et possède encore une partie du pouvoir dissolvant caractéristique de la pepsine, quoique très-affaibli.

Lorsqu'on traite la dissolution fraîche par de l'alcool anhydre en volume égal ou double, il se précipite de la pepsine en flocons blancs qu'on peut recueillir sur un filtre. La liqueur alcoolique filtrée donne par l'évaporation un résidu brun, déliquescent, qui rougit le tournesol et qui est entièrement dépourvu des facultés digestives.

Le *précipité de pepsine* forme des flocons blancs qui, en séchant sur le filtre, produisent une masse grise compacte. Quand on l'arrose avec de l'eau, elle se gonfle et elle se dissout dans une grande quantité d'eau. Elle se dissout plus aisément dans l'eau acidulée avec de l'acide acétique ou un autre acide; cette dissolution n'est pas troublée par le cyanure ferrosopotassique, et possède à un haut degré la faculté de dissoudre le blanc d'œuf coagulé. Une dissolution de pepsine séchée, dans l'eau pure, se trouble par l'ébullition et perd son pouvoir dissolvant sur les aliments. Quand on ajoute un peu d'acide libre à une semblable dissolution, elle se trouble aussi, mais elle redevient claire bientôt après à l'aide d'un petit excès d'acide ; c'est une propriété que la pepsine partage dans quelques circonstances avec l'albumine.

Plusieurs sels métalliques précipitent la pepsine de la dissolution fraîche de la membrane glandulaire : tels sont le sulfate ferreux, le sulfate cuivrique, l'acétate plombique, le chlorure mercurique et le chlorure stanneux. Cependant la pepsine ne paraît pas se précipiter complétement, et plus on ajoute de réactif, plus le précipité se redissout. On peut séparer la pepsine de ces précipités en les mettant en suspension dans l'eau et les décomposant par un courant d'hydrogène sulfuré ; mais les expériences de M. *Wasmann* semblent indiquer qu'il se précipite aussi une partie de l'acide du sel métallique, d'où il résulte que la dissolution possède une réaction acide très-prononcée sur le tournesol, et qu'elle jouit de la faculté dissolvante de la pepsine même à un haut degré. Lorsqu'on décompose le précipité obtenu par l'acétate plombique, au moyen de l'hydrogène sulfuré, qu'on évapore ensuite la dissolution de pepsine avec précaution jusqu'à consistance sirupeuse et qu'on traite par l'alcool, on obtient une combinaison d'acide acétique et de pepsine sous forme de flocons blancs, qui, en séchant à l'air, se réduisent en une masse jaune analogue à la gomme. Cette masse n'attire pas l'humidité de l'air, elle se dissout facilement dans l'eau et produit une dissolution qui a une réaction acide et qui dégage de l'acide acétique, quand on la chauffe et quand on la traite par de l'acide sulfurique concentré. En dissolvant ce corps dans l'eau et ajoutant de l'alcool, il se précipite de nouveau avec toute la quantité d'acide acétique primitive; il est donc formé d'une combinaison chimique d'*acétate de pepsine*.

Lorsqu'on dissout l'acétate de pepsine séché, dans 60,000 fois son

poids d'eau à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui dissout le blanc d'œuf coagulé au bout de six à huit heures. Une dissolution d'acétate de pepsine produit, avec une certaine quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, un précipité qui ressemble à un précipité d'albumine en ce qu'il se colore peu à peu en violet par l'influence de l'acide chlorhydrique. En traitant la dissolution avec la quantité d'alcali nécessaire pour ne saturer exactement que l'acide acétique, la pepsine se précipite quelques instants après en flocons, et la liqueur filtrée n'a plus sa propriété dissolvante. Les flocons dissous dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique ne conservent cette propriété qu'à un faible degré, d'où il paraîtrait que l'alcali possède la faculté de détruire le pouvoir dissolvant spécifique de la pepsine.

M. *Wasmann* s'est efforcé de prouver, par ses expériences, que, contrairement à l'objection que lui fit M. *Mitscherlich*, il est possible d'obtenir une substance organique entièrement privée d'oxyde plombique en traitant la combinaison plombique par l'hydrogène sulfuré. Il montra que l'acétate de pepsine peut s'obtenir de cette manière à un degré de pureté tel qu'il ne renferme pas trace d'oxyde plombique. (Il en est, de cette querelle d'opinions, soit qu'il s'agisse de combinaisons plombiques organiques, soit qu'il s'agisse de combinaisons inorganiques, que la première liqueur qui traverse le filtre est privée d'oxyde plombique tant qu'elle renferme de l'hydrogène sulfuré, et qu'elle passe claire et incolore; mais dès qu'on lave le précipité sur le filtre avec de l'eau qui renferme de l'air, il s'oxyde un peu de plomb qui se combine avec la partie du corps dont on l'avait séparé, qui n'était pas tout enlevé par les lavages, et qui se glisse ainsi dans la dissolution. Si, d'un autre côté, on fait usage d'une eau saturée d'hydrogène sulfuré pour laver le précipité, cet inconvénient ne se présente pas.)

On obtient le chlorhydrate de pepsine en précipitant la dissolution de membrane glandulaire par du chlorure mercurique, décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité bien lavé, et traitant la liqueur filtrée par de l'alcool. Il possède des propriétés analogues à l'acétate de pepsine, et sa dissolution dans l'eau dissout très-rapidement le blanc d'œuf coagulé. La liqueur, après la précipitation par l'alcool, ne possède plus de pouvoir dissolvant; quand on l'évapore à siccité, elle laisse un résidu qui ressemble à l'extrait de viande.

M. *Wasmann* remarque en outre que la pepsine de l'estomac de cochon est entièrement dépourvue de la propriété de faire cailler le lait, quoique la pepsine de l'estomac de veau la possède à un très-haut degré, ce qui l'engage à supposer que la propriété de cette dernière tient à une modification particulière de la pepsine, ou bien à un autre corps qui

l'accompagne et qui cesse de se former dès que la jeune bête cesse de se nourrir du lait de sa mère.

Quant au pouvoir de la pepsine de dissoudre le blanc d'œuf coagulé, M. *Wasmann* observa qu'une liqueur qui renferme 1,7 millième de son poids d'acétate de pepsine et 6 gouttes d'acide chlorhydrique par once, possède un pouvoir dissolvant bien sensible, tel, qu'elle dissout une lanière mince de blanc d'œuf coagulé au bout de 6 à 8 heures de digestion. 12 gouttes d'acide chlorhydrique par once dissolvent le blanc d'œuf dans 2 heures. Une liqueur qui renferme 1/2 grain d'acétate de pepsine, et à laquelle on ajoute tour à tour de l'acide chlorhydrique et du blanc d'œuf, tant que ce dernier s'y dissout, peut dissoudre 210 grains de blanc d'œuf coagulé à une température de + 35° ou 40°. Il paraîtrait, d'après cette expérience, que c'est l'acide qui est le véritable dissolvant, et que le rôle de la pepsine se borne à prédisposer le blanc d'œuf à se dissoudre dans l'acide chlorhydrique, dans lequel il est insoluble sans son concours. L'acide seul dissout le blanc d'œuf par l'ébullition comme sous l'influence de la pepsine, d'où il suit que la pepsine remplace l'effet de la température élevée qui n'est pas possible dans l'estomac.

Quelques essais comparatifs, avec un mélange d'acide chlorhydrique étendu et de pepsine, et avec un acide de la même concentration, mais sans pepsine, montrèrent que le mélange est un dissolvant puissant du blanc d'œuf coagulé, du sang, de la fibrine, de la viande, du fromage, tandis que l'acide isolé n'en dissout qu'une quantité insignifiante ou point du tout à la même température; mais quand on porte l'acide à l'ébullition, elle en dissout à peu près autant, et la partie dissoute paraît être de même nature. Une dissolution de fromage dans de l'eau acidulée qui renferme de la pepsine, dépose du beurre qui se rassemble à la surface sous forme de crème; cette circonstance ne se présente pas avec la dissolution du fromage dans l'acide étendu et bouillant. Les tissus qui se transforment en colle par la décoction et les cartilages se dissolvent facilement dans le mélange d'acide et de pepsine. Le cartilage laisse après l'opération un squelette qui, par la moindre agitation, se réduit en flocons qui ne se dissolvent pas. L'acide étendu sans pepsine ne les dissout pas du tout à froid, mais à l'aide de l'ébullition prolongée ils se dissolvent beaucoup plus facilement que dans l'eau pure. Il reste cependant toujours quelques flocons insolubles. La partie qui se dissout n'est pas transformée en albumine, mais conserve ses propriétés de gélatine, avec cette différence néanmoins qu'après avoir saturé l'excès d'acide par un alcali, on ne peut par l'évaporation obtenir une concentration à laquelle la liqueur se gélatinise. L'épiderme, la corne, le tissu élastique (tel que la membrane fibreuse des artères) ne se dissolvent pas dans un acide étendu qui renferme de la pepsine.

Les expériences de M. *Wasmann* ont considérablement augmenté nos connaissances sur la nature du suc gastrique, en ce qu'elles nous ont fait connaître un organe sécrétoire particulier qui l'élabore, et, en second lieu, en ce qu'elles ont montré que l'élément propre, la pepsine, peut être isolé, et quelles sont ses propriétés chimiques dans l'état d'isolement.

M. *J. Vogel* (1) a fait de son côté quelques expériences dans le but d'examiner à quel point l'albumine coagulée et la fibrine du sang qu'on dissout dans un acide chlorhydrique très-étendu, et renfermant de la pepsine, conservent ou non leurs propriétés primitives. Il trouva que cette dissolution ne se coagule pas par l'ébullition, que l'alcool n'y produit qu'un faible précipité, et que le carbonate sodique ajouté en quantité suffisante produit un précipité blanc gélatineux qu'on ne peut filtrer, attendu qu'il traverse le filtre ou qu'il en bouche les pores complétement. Une partie ne se précipite pas et reste en dissolution. Le précipité se dissout dans beaucoup d'eau et en faible quantité dans l'alcool. Le cyanure ferrosopotassique et l'acide tannique produisent des précipités abondants, ainsi que la dissolution d'alun et d'autres sels métalliques.

L'analyse de ces précipités avec les sels métalliques, au moyen de la combustion avec l'oxyde cuivrique, montra qu'ils renferment le corps soluble avec sa composition primitive.

HUILE DE FOIE. — On sait que l'huile connue sous le nom d'huile de foie (huile grasse extraite du foie de la morue, *gadus callarias L.*) renferme de l'iode; mais les expériences à cet égard ont été tantôt affirmatives, tantôt négatives. M. *L. Gmelin* (2), qui a cherché en vain de l'iode dans deux espèces d'huiles de foie, a donné à cette occasion quelques éclaircissements qui paraissent résoudre l'énigme. Il n'est pas rare de rencontrer dans le commerce, sous le nom d'huile de foie, du lard de veau marin qui ne renferme pas trace d'iode. M. *Gmelin* eut l'occasion d'examiner de la véritable huile de foie, et il y a trouvé de l'iode. Il saponifia l'huile avec de la potasse caustique, il évapora à siccité, il calcina la masse et en retira l'iodure potassique au moyen de l'alcool. L'alcool laissa, après l'évaporation, l'iodure potassique dont il retira l'iode par l'acide sulfurique et l'oxyde manganique.

URINE. — M. *Lecanu* (3) a fait des recherches très-importantes sur l'urine, tant sous le rapport physiologique que sous le rapport chimique. Pour pouvoir apprécier les modifications que l'urine éprouve par les maladies et par suite du traitement des maladies, il faut connaître d'abord les différentes modifications auxquelles l'urine est soumise à l'état

(1) Ann. der Pharm., XXX, 37.

(2) Ibid., XXXI, 321.

(3) Journ. de Pharm., XXV, 681 et 746; et Ann. des sciences natur., août 1839, p. 92.

de santé parfaite, soit chez le même individu dans des circonstances différentes, soit chez des individus différents dans les mêmes circonstances. M. *Lecanu* a entrepris la solution de cette question, et dans ce but il n'a pas fait moins de 120 analyses d'urine provenant de 16 personnes en bonne santé: 6 d'entre elles étaient des hommes entre 20 et 45 ans; 2, des vieillards de 84 et 86 ans; 4, des femmes de 18 à 28 ans et 4 enfants. La méthode qu'il a suivie était bien choisie, commode, et répondait parfaitement au but qu'il se proposait; comme elle ne renferme du reste rien de nouveau, je renvoie au Mémoire original pour les détails.

La quantité d'urine produite dans les 24 heures par différentes personnes varia entre 525 et 2271 grammes; en moyenne, 1268 grammes. Son poids spécifique varia entre 1010 et 1030, en négligeant les décimales. L'expérience prouva que, pour la même personne, la quantité et le poids spécifique de l'urine peuvent varier considérablement, tandis que la quantité d'urée rejetée par la même personne, dans des temps égaux, se conserve la même. La quantité d'urée rejetée par jour varie au contraire très-considérablement chez des personnes différentes et suivant leur âge, leur sexe et la diète.

Il trouva que la quantité d'urée rejetée dans les 24 heures est, en grammes :

	Minimum.	Moyenne.	Maximum.
Chez les hommes.	23,155	28,0525	35,055
Chez les femmes.	9,926	19,1165	28,307
Chez les vieillards.	5,956	8,1105	19,116
Chez des enfants de huit ans. .	10,478	13,4710	16,464
Chez des enfants de quatre ans. .	3,710	4,5050	5,300

La quantité d'acide urique rejetée est soumise aux mêmes variations, c'est-à-dire qu'elle est sensiblement la même pour le même individu, dans des temps égaux, tandis qu'elle varie beaucoup suivant l'individu. Il trouva que cette différence, dans les 24 heures, est 0,562 à 1,343 grammes chez des hommes adultes, 0,229 à 0,652 chez des vieillards, 0,394 à 0,707 chez des femmes, et 0,198 à 0,52 chez des enfants.

La quantité de matières inorganiques dissoutes dans l'urine varie, dans les 24 heures, tant chez le même individu que chez des individus différents. Elle varie, dans les 24 heures, de 8,84 à 24,5 grammes : la différence, en général, est plus grande chez les hommes, un peu moindre chez les femmes, encore moindre chez les enfants de 8 ans, et la plus faible chez les vieillards d'un âge très-avancé. Ce qui est vrai pour la quantité totale de sels, est aussi vrai pour chaque sel en particulier, tel que le chlorure sodique, les phosphates terreux, les sulfates et phosphates alcalins, etc., etc.

M. *Lecanu* a rassemblé les résultats de ses expériences sous forme de

tableau, de sorte qu'ils sont faciles à parcourir pour celui qui veut faire des comparaisons chimico-physiologiques.

En outre, il tire de ses recherches les conséquences suivantes :

1° La quantité d'urée produite dans des temps égaux, par le même individu, est la même (lorsque la diète est la même).

2° Il en est de même pour l'acide urique.

3° Ces deux substances sont produites en quantités différentes par des individus différents.

4° Ces différences, relativement à la quantité, sont dans une certaine dépendance de l'âge et du sexe de l'individu. La quantité est plus grande chez l'homme que chez la femme, et, pour le même sexe, elle est plus grande dans l'âge moyen, et moindre dans l'enfance et dans la vieillesse.

5° La quantité de phosphates terreux, de sulfates, phosphates et chlorures alcalins varient pour le même individu, dans des temps égaux, et aussi d'un individu à l'autre.

Urine de nourrisson. — M. *Hünefeld* (1) a examiné l'urine d'un enfant de 9 mois qui prenait encore le sein de sa mère. Le poids spécifique de l'urine était 1,006 ; elle n'était ni acide ni alcaline ; elle se conserva long-temps sans entrer en putréfaction et se troubla très-peu. Il y trouva de l'urée, de l'acide hippurique, une trace d'acide urique et une matière extractive, mais il ne put y découvrir la présence d'un phosphate.

Urine de carnassiers. — M. *Hünefeld* a aussi fait quelques expériences avec l'urine de panthère, de loup et d'ours. L'urine des deux premiers rougit le tournesol au premier moment, mais elle devient bientôt après alcaline et répand une forte odeur, qui rappelle l'huile pyrogénée animale. L'urine de l'ours resta acide ; on nourrissait l'animal principalement de pain. Ces urines renfermaient beaucoup d'urée, mais on n'y trouva pas d'acide urique.

Urine d'éléphant. — M. *Brandes* (2) a examiné l'urine d'éléphant. Elle possède une réaction alcaline ; elle est trouble, comme celle de tous les herbivores, et dépose abondamment du carbonate calcique et magnésique. Il y trouva aussi une quantité notable d'acide hippurique, contrairement aux données de MM. *John's* et *Vogel*, qui n'en trouvèrent pas. Outre les sels ordinaires que renferme l'urine des herbivores, il trouva dans celle de l'éléphant de l'hippurate d'urée, une matière animale azotée, soluble dans l'eau et l'alcool, précipitée par l'acide tannique, et enfin du phosphate calcique.

Influence de l'oseille sur l'urine. — M. *Donné* (3) a remarqué

(1) Journ. für pr. Chemie, XVI, 306.
(2) Archiv. der Pharm., XVIII, 67.
(3) Comptes-rendus, 1er sem. 1839, p. 805.

que, lorsqu'on mange de l'oseille, l'urine dépose, après quelques heures, des milliers de petits cristaux microscopique, tant cubiques qu'octaédriques, d'oxalate calcique. On sait d'ailleurs qu'un usage habituel de ce légume a donné naissance à des calculs d'oxalate calcique.

KIESTEÏNE. — M. *Nauche* (1) a remarqué que, pendant la grossesse, l'urine dépose, après quelques jours, une matière gélatineuse qui, en partie, surnage à la surface sous forme de filament, et en partie forme un magma blanc, d'une ligne d'épaisseur au fond du vase : séparée de la liqueur, elle se réduit, en séchant, en une masse membraneuse. Il n'a pas poussé ses investigations plus loin, et a appelé cette matière *kiesteïne*. Il prétend que la présence de cette matière dans l'urine peut être envisagée comme une preuve certaine de grossesse, même après le premier mois.

M. *Rousseau* a confirmé ce fait au Jardin des Plantes, sur des guenons qui portaient.

URINE NOIRE. — M. *Dulk* (2) a décrit une urine humaine noire, sans indiquer le sexe et l'etat de santé de la personne. Elle était claire après la filtration, mais déposa ensuite une matière grise blanchâtre. Le résidu noir sur le filtre forma une couche velontée sur le papier, et laissa, après la combustion, des cendres rouges qui renfermaient beaucoup d'oxyde ferrique. Cette matière noire était soluble en partie dans les acides ; la dissolution était jaune-rouge et renfermait de l'oxyde ferrique. D'après la description, elle ressemble assez bien à l'hématine, séparée de la globuline, de sorte qu'il est grand dommage qu'on ait justement négligé les réactions qui auraient décidé la question, telles que le traitement par l'alcool et l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque, et la séparation de l'hématine de la dissolution obtenue.

ACIDE URIQUE ; SA COMBINAISON AVEC L'EAU. — M. *Fritzsche* (3) a remarqué que, lorsqu'on mélange une dissolution froide et très-étendue d'urate alcalin avec un acide, et qu'on expose le mélange à un endroit froid, il se dépose une combinaison d'acide urique et d'eau, sous forme de cristaux dendritiques, composés de paillettes d'une ligne de long. Ils renferment 17,49 p. 100 d'eau, qui s'échappe rapidement quand l'acide revient à la température ordinaire, et subitement à l'aide de la chaleur. Cette perte d'eau correspond à 2 atomes d'eau pour 1 atome d'acide urique.

Les cristaux prennent un aspect effleuri.

Les paillettes ordinaires de l'acide urique récemment précipité présentent le même aspect effleuri sous le microscope, d'où il suit que l'acide commence par se séparer sous cette forme d'hydrate.

(1) Journ. de chim. méd., 2e sér., v, 64.
(2) Archiv. der Pharm., XVIII, 159.
(3) Pharm. centr. Blatt., 1839, 206.

Urate sodique, comme élément intégrant d'un calcul urinaire. — M. *Le Roy d'Étiolles* (1) a décrit un calcul urinaire formé d'un noyau d'acide urique, d'une couche d'urate sodique superposée, dont la composition a été déterminée par M. *Bourson*, et par dessus une couche d'oxalate calcique. La couche intermédiaire composait les 2/3 du calcul. Ce calcul était si dur, qu'on ne put pas le briser dans la vessie, et qu'il fallut le retirer au moyen de l'opération de la taille.

Muscles ossifiés. — M. *Poggiale* (2) a examiné la matière des muscles chez un homme qui avait perdu l'usage de ses mouvements par l'ossification des muscles. Ils se composaient de formations osseuses de différentes fermetés et de différentes formes, entrelacées entre les fibres musculaires, qui en furent réduites elles-mêmes à un volume beaucoup plus petit. La formation osseuse était entourée d'un périoste. Une lame osseuse des muscles du mollet était blanche; elle avait dans son intérieur un diploë poreux et était plus légère que l'eau. Elle fournit à l'analyse 58 p. 100 de matières organiques, 32,09 de phosphate calcique, 1,25 de phosphate magnésique et 8,66 de carbonate calcique.

Os. — M. *Rees* (3) a décrit ses expériences pour découvrir le fluorure calcique dans les os. Il n'a pu obtenir trace d'acide fluorhydrique par l'acide sulfurique, tandis qu'il avait réussi à en découvrir ainsi dans l'ivoire fossile. Ce résultat en lui-même n'est point étonnant; mais il est beaucoup plus étonnant qu'il déduise de ses expériences que tous ceux qui, avant lui, ont trouvé du fluorure calcique dans les os, se soient trompés, qu'ils aient confondu une petite quantité d'acide phosphorique volatilisé avec de l'acide fluorhydrique, et que le fluor n'existe pas dans l'organisme animal. M. *Rees* semble avoir oublié qu'il puisse exister des différences, soit dans l'habileté de l'opérateur, soit dans la manière de juger d'une expérience, et de là il a cru que ce qu'il n'a pu trouver ne peut être trouvé par un autre que par erreur. Du reste, personne ne soutient que le fluorure calcique doive être un élément nécessaire des os; au contraire, sa présence n'est probablement due qu'au hasard, et dépend, comme celle de l'arséniate calcique, d'une origine inorganique, d'où ce sel s'est introduit dans la circulation organique.

M. *Valentin* (4) a communiqué quelques expériences très-importantes, sous le rapport chimico-physiologique, sur des formations osseuses morbides. Il a trouvé que le callus et les exostoses renferment plus de carbonate calcique que l'os sain sur lequel ils se forment, et

(1) Comptes-rendus, 1839, 2e sem., p. 821.
(2) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 477.
(3) The Athenæum, 1839, p. 675.
(4) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 245.

qu'au contraire la carie renferme une quantité beaucoup moindre de carbonate calcique que l'os sain, correspondant à plusieurs pour cent.

Lait. — Les opinions ont été fort long-temps partagées sur la propriété du lait d'avoir une réaction acide.

J'avais remarqué, il y a plus de 30 ans, dans une recherche sur le lait de vache, que ce lait rougissait le tournesol. Différents chimistes, et entre autres M. *Donné* (Rapport 1838, p. 602, éd. s.), ont expliqué cette circonstance en disant que le lait qui est sécrété avec une réaction alcaline possède la propriété de s'acidifier dès qu'il vient au contact de l'air et qu'il rougit le tournesol. Ces différences ont engagé MM. *d'Arcet* et *Petit* (1) à examiner avec soin quelle pouvait être la cause de cette acidification, et, dans ce but, ils ont opéré sur du lait au moment même où l'on venait de traire la vache. Ils trouvèrent de cette manière que le lait de vaches nourries dans l'étable est toujours acide, et qu'au contraire le lait de vaches au pâturage est constamment alcalin; d'où ils concluent que l'état normal du lait est d'être alcalin, et qu'il est tel toutes les fois que les vaches peuvent avoir suffisamment d'herbe fraîche et qu'elles peuvent prendre de l'exercice en pleine liberté.

Le lait que fournit les étables de vaches de Paris est acide sans exception.

MM. *O. Henry* et *A. Chevallier* (2) ont fait des recherches comparatives sur la composition chimique du lait de femme, du lait de vache, du lait d'ânesse et du lait de chèvre. Ils ont été plus heureux, dans le choix de la méthode analytique qu'ils ont suivie, que M. *Péligot* (Rapport 1837, p. 344, éd. s.), dont la méthode consiste à évaporer le lait à siccité, à traiter le résidu d'abord par l'éther, puis par l'alcool, et enfin par l'eau. M. *Boussingault* (Rapport 1839, p. 686, éd. s.) a suivi le même procédé. On envisageait le résidu que laisse l'eau comme étant du fromage, erreur que M. *Lecanu* a redressée (3), et qui, du reste, saute aux yeux de quiconque possède quelques connaissances sur la nature et le nombre des éléments qui composent le lait.

Au lieu de cela, MM. *Henry* et *Chevallier* précipitèrent le fromage par un acide acétique moyennement étendu; ils recueillirent ensemble le fromage et ce qui se sépara pendant l'évaporation de la liqueur acide, et retirèrent le beurre du précipité séché, au moyen de l'éther. M. *Lecanu* a montré que cette méthode est fautive, en ce que le fromage, tel qu'il se présente dans le lait, est combiné chimiquement avec du phosphate calcique, que l'acide acétique retient en dissolution. Mais cette faute est peu considérable, en comparaison d'une autre qui se

(1) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 368.
(2) Journ. de Pharm., xxv, 333 et 401.
(3) Ibid., p. 201.

présente, et qui consiste en ce que l'acide acétique décompose une partie de ce sel, et que le précipité qu'on pèse comme étant du fromage est un mélange de phosphate et d'acétate de caséine. Ils n'ont, du reste, séparé comme il le faudrait ni le sucre de lait, ni les sels, ni les matières extractives du lait, ce qui était d'une moindre importance pour le but plutôt économique qu'ils avaient en vue dans leurs recherches.

Voici le tableau des résultats numériques de leurs analyses.

ÉLÉMENTS.	LAIT ORDINAIRE.							
	Femme.	Vache.	Anesse.	Chèvre.	Brebis.	Vache.	Anesse.	Chèvre.
Fromage.....	1.52	4.48	1.82	4.02	4.50	15.07	11.60	24.50
Beurre.......	3.55	3.13	0.11	3.32	4.20	2.60	0.56	5.20
Sucre de lait.	6.50	4.77	6.08	5.28	5.00	»	4.30	3.20
Sels (ou matière muqueuse)....	0.45	0.60	0.34	0.58	0.68	2.00	0.70	3.00
Résidu sec....	13.00	12.98	8.35	13.20	14.38	19.67	17.16	35.90
Eau..........	87.98	87.02	91.65	86.80	85.62	80.33	82.84	64.10

Ils ont aussi fait quelques expériences sur les substances qui peuvent passer des intestins dans le lait de la vache, et ont retrouvé dans le lait du chlorure sodique (en abondance), du carbonate sodique, du sulfate sodique (en petite quantité), de l'iodure sodique (en petite quantité), et des sels de fer, de zinc et surtout de bismuth. Ils n'ont pu trouver dans le lait ni du salpêtre, ni du sulfure alcalin, ni du sulfate de quinine, ni des sels mercuriques. Ils ont observé, en outre, que différentes substances organiques peuvent passer dans le lait; que des vaches qui prennent des remèdes donnent moins de lait, et que leur lait devient jaune-brunâtre par l'ébullition et ressemble à du café au lait.

Ils ont souvent trouvé que le lait de vache, de chèvre et d'ânesse avait une réaction acide au moment où il sortait de l'animal : celui de la femme ne présente cette réaction que fort rarement.

Fermentation du lait. — Dans le Rapport 1838, p 602 (éd. s.), j'ai mentionné des expériences de M. *Hess* qui montrèrent que le lait de vache est susceptible de fermentation alcoolique, ainsi que le lait de jument et le lait d'ânesse.

Cette propriété, qui était en opposition avec les idées que nous avions précédemment, a été confirmée par de nouvelles expériences (Rapport 1839, p. 687, éd. s). M. *Schill* avait du reste déjà épuisé ce sujet en 1833, dans une dissertation de promotion présidée par M. *Christian G. Gmelin* à Tubingue. Cette dissertation a été publiée plus tard dans les Annales de Pharmacie (1). Les expériences de M. *Schill* prouvent

(1) Ann. der Pharm., XXXI, 152.

que le lait de femme, de vache, de chèvre et de brebis peut être mis en fermentation, et qu'il se forme de l'alcool accompagné d'un dégagement d'acide carbonique. Il obtint dans une expérience 9 grains d'alcool anhydre par once de lait de vache, c'est-à-dire un peu moins de 2 p. 100.

La fermentation s'effectue très-lentement dans toutes ces espèces de lait ; mais elle peut avoir lieu sans que l'on ait besoin d'ajouter du ferment, d'où M. *Schill* conclut que c'est la caséine qui joue le rôle de ferment ; car on sait que la caséine détermine la fermentation du sucre de canne. Le sucre de lait seul, et dissous dans l'eau, peut être mis en fermentation, d'après ses expériences, par la caséine, par le gluten végétal et par le ferment. Tous ces essais produisirent un résidu de sucre de raisin dans la liqueur après l'évaporation de l'alcool. Il paraîtrait donc que la fermentation du sucre de lait résulte d'une réaction plus compliquée, qui consiste en ce que la masse commence par s'acidifier, que l'acide libre transforme le sucre de lait en sucre de raisin, et que la fermentation s'opère ensuite aux dépens de ce dernier.

PRODUITS MORBIDES ; CONCRÉTIONS DANS LE PÉRITOINE. — M. *Bley* (1) a examiné une concrétion qui se trouve sous forme de petits conglomérats, dans le péritoine d'un homme mort, adonné à des boissons très-fortes. Ils renfermaient :

Phosphate magnésique.	10,520
Carbonate magnésique.	27,66
Carbonate calcique	54,00
Graisse	4,17
Albumine soluble dans l'eau.	1,67
Albumine soluble dans l'eau bouillante, avec un peu de gypse.	6,67
Eau	15,00

PUS. — M. *Valentin* (2) a examiné la substance qu'il désigne par le nom de pus balsamique, et qui s'écoulait d'un grand abcès sur le tibia d'un homme. Il était jaune, sa réaction neutre, son poids spécifique 1,027. Il laissa un résidu de 11,622 de matières solides après la dessication. Ce résidu se composait de 60,056 p. 100 d'albumine coagulée ; 16,644 d'albumine non coagulée et de chlorure sodique ; 8,766 de ch lestérine ; 8,726 d'élaïne et d'oléate sodique avec un peu de chlorure potassique et 5,908 de stéarine. Après la calcination, il laissa un résidu de cendres de 5,52 p. 100, renfermant 4,7 p. 100 de sels alcalins solubles dans l'eau et 0,62 de sels terreux insolubles. Il n'a pas pu découvrir la présence de la pyine.

M. *Valentin* a aussi examiné un grand meliceris de 14 ans chez une

(1) Archiv. der Pharm., XX, 212.

(2) Pharm. centr. Blatt., 1839, p. 367.

femme de 58 ans. Il contenait une viscosité jaune-sale inodore, composée du mélange de plusieurs substances. Il produisit à l'analyse 88,715 d'eau et 11,285 de matières fixes : ces dernières renfermaient, en 100 parties, 52,49 d'albumine coagulée ; 9,17 d'albumine non coagulée, avec un peu d'alcali ; 28,5 d'élaïne et d'oléate sodique ; 3,12 de cholestérine ; 1,96 de stéarine ; 1,96 de chlorure sodique ; 1,88 de chaux et 0,92 de magnésie.

Insectes ; melolontha vulgaris. — M. *Wittstein* (1) a analysé le melolontha vulgaris, et y a trouvé, en 1000 parties : 637,19 d'eau ; 37,80 de chitine ; 40,85 d'huile grasse, mêlée avec un peu d'huile volatile ; 2,11 d'acide formique ; 0,30 d'une résine jaune-brunâtre ; 23,91 de matières extractives solubles dans l'alcool, de malate, chlorure potassique et trace de sucre ; 157,92 d'albumine soluble dans l'eau, de zomidine avec une matière colorante noire, trace de sucre, de malate, phosphate, sulfate et chlorure potassique, sodique, ammonique, calcique et magnésique ; 72,36 de matières extractives, avec du phosphate ferrique et calcique extraits par l'acide chlorhydrique, et 23,78 d'acide ulmique extrait par la potasse.

Phalena bombyx pini. — MM. *Müller* et *Rabenhorst* (2) ont analysé les larves de phalena bombyx pini, et y ont trouvé à peu près les mêmes éléments que nous venons d'énumérer dans ce qui précède : ils n'ont pas déterminé leur quantité. En les distillant avec de l'eau, ils ont obtenu un liquide acide qui réduisit le chlorure aurique : ils ont attribué cette réaction à l'acide bombique, en tant que ce n'est pas de l'acide formique.

Oeufs du papilio cratægi. — M. *Rinsch* (3) a analysé les œufs du papilio cratægi. Leur composition se rapproche beaucoup de celle des œufs d'oiseaux ; cependant ils sont si petits qu'il en faut 520 pour peser 1 grain, et que, pour l'analyse, il en fallut prendre 13 à 14,000. Il y trouva :

Coquille de l'œuf	matière animale	2,14	2,36
	carbonate calcique	0,22	
Albumine			8,52
Graisse, avec trace d'huile volatile			8,22
Graisse non saponifiable			0,88
Phosphate calcique ferrifère			0,57
Matière animale et sel			4,65
Eau			75,00

Conservation des cadavres. — Dans le Rapport 1836, p. 380,

(1) Buchner's Repert. 2e R., xviii, 25.
(2) Archiv. der Pharm., xix, 113.
(3) Journ. für pr. Chemie, xvi, 113.

(éd. s.), j'ai parlé d'une méthode pour conserver les cadavres, inventée par M. *Gannal* et approuvée comme convenable.

M. *Trauchina* a indiqué depuis lors une nouvelle méthode, qui consiste à injecter dans les artères un mélange composé de 1 livre d'acide arsénieux, 1 1/2 once de minium ou de cinabre, et de 24 livres d'eau ou d'alcool.

M. *Gannal* (1) a objecté contre cette méthode que les cadavres qu'on conserve de cette manière et dans des cercueils en plomb se recouvrent, en moins d'un an, d'un byssus qui les détruit plus ou moins rapidement; qu'ils développent de l'hydrogène arsénié, lorsqu'on les expose préalablement à l'air pour les faire sécher; que le dégagement de ce gaz peut durer pendant plus de 4 ans, et qu'enfin il se dégage de préférence de l'hydrogène arsénié dès qu'il peut se former une combinaison plus hydrogénée.

Il est néanmoins fort probable que ces conclusions, relativement au dégagement d'arséniure hydrique, résultent plutôt de l'odeur que les cadavres répandaient que d'expériences directes; car il est bien plus vraisemblable que cette odeur provenait de combinaisons appartenant à la série des composés du kakodyle, qui renferme de l'arsenic, du carbone et de l'hydrogène comme radical, que d'arséniure hydrique.

(1) Comptes-rendus, 1839, 2e sér., p. 739.

GÉOLOGIE.

Les calculs astronomiques peuvent-ils conduire à admettre, our la terre, un noyau solide ou en fusion? — On a fait difféentes expériences pour prouver ou réfuter les deux opinions géologiues opposées, dont l'une consiste à supposer que le globe résulte de la olidification complète d'une solution mélangée avec de l'eau (hypothèse eptunienne), et dont l'autre consiste à supposer que le globe est une phère en fusion, dont la surface seulement est solidifiée et forme une roûte d'une certaine épaisseur (hypothèse plutonienne). Ces expéiences ont conduit à admettre plutôt la première de ces opinions, parce ue, si la seconde était vraie, il faudrait que la nutation et la précession es équinoxes fussent différentes de ce qu'elles sont, et qu'elles réponissent à une masse solide d'outre en outre.

M. *Hopkins* (1) a essayé de déterminer par le calcul à quel point cette bjection pouvait être fondée. Il part de la supposition que le globe terestre est composé d'une écorce solide sphéroïdale, renfermant une masse n fusion de la même densité qu'elle.

Voici quels ont été les résultats des calculs :

1° La précession reste la même que si la terre était entièrement solide, uelle que soit l'épaisseur qu'on attribue à la croûte solide.

2° La nutation vers la lune est si sensiblement la même, que la difféence ne peut être observée par l'expérience.

3° La nutation vers le soleil reste aussi la même, tant que l'épaisseur e l'écorce ne dépasse pas une certaine limite, c'est-à-dire un peu moins ue le 1/4 du rayon terrestre ; dans le cas contraire, la nutation serait n peu plus considérable que pour un globe entièrement solide.

4° Les pôles de la terre ont, outre le mouvement de nutation et de récession, un petit mouvement circulaire qui dépend uniquement de état liquide intérieur de la terre. Son radius atteint son minimum quand épaisseur de l'écorce est la plus petite possible ; mais cette différence ième, correspondant à la plus petite épaisseur, est si insignifiante qu'on e peut la trouver par l'observation avec quelque certitude.

Or, comme la supposition d'où il part dans ses calculs, savoir que la roûte solide et le noyau liquide ont la même densité, n'est probable-

(1) L. and E. Phil. Mag., XIV, 215 et 364.

ment pas exacte, car, d'après les dernières déterminations, la pesanteur spécifique de la croûte solide n'est que 2,5, tandis que celle du noyau en fusion est 5,44, il a entrepris de nouveaux calculs, en supposant à l'écorce solide une densité différente de celle du noyau en fusion. Ces derniers résultats n'ont pas encore été publiés.

COURANTS ÉLECTRIQUES ENTRE DES FILONS. — M. *Fox* montra, il y a dix ans, que des filons à minerai, qui n'ont d'autre communication directe que la roche interposée et qui ne renferme pas de minerai, sont dans un certain état électrique, de sorte que, lorsqu'on place sur chaque filon une lame de cuivre qui les touche en plusieurs points, et qu'on les réunisse par des fils métalliques en plaçant un multiplicateur dans le circuit, on obtient un courant électrique entre les filons, très-faible il est vrai, mais cependant suffisamment fort pour ne laisser aucun doute sur son existence.

MM. *Reich* (1) et *Brendel* se sont proposé de vérifier ces données par l'expérience, et ont confirmé les observations de M. *Fox*. La Direction des mines de Freiberg ordonna l'exécution d'expériences semblables dans les mines de Freiberg, et transmit cette tâche à MM. *Reich* et *Brendel*.

Les données de M. *Fox* furent confirmées par chaque expérience sans exception, et l'aiguille aimantée dévia, dans quelques cas, de 75°. On fit aussi des expériences de contrôle très-soignées pour se convaincre que ces courants ne proviennent point de circonstances étrangères : on trouva effectivement qu'il n'en était pas ainsi.

M. *Henwood* a cherché à expliquer l'origine de ces courants par certains rapports thermo-électriques, qui résultent du contact de plusieurs masses métalliques différentes. M. *Reich* croit au contraire que si cette tension existe, ce qui est fort douteux, attendu qu'il n'y a pas de différence sensible de température entre des points de la terre si peu distants les uns des autres, elle est en tous cas trop faible pour pouvoir se manifester à travers la roche interposée. Il croit plus probable que la cause de ces courants est une cause hydro-électrique, car la masse de la montagne est pénétrée d'humidité, et outre cela, lorsqu'on réunit des filons de pyrites de fer, d'arsenic ou de cuivre, avec des filons de galène, on remarque que les premiers sont toujours négatifs relativement aux seconds, ce qui est aussi le cas en opérant sur des échantillons de collections.

HOUILLE ; SA FORMATION. — M. *Petzholdt* (2) a communiqué quelques considérations assez intéressantes sur la formation de la houille, des lignites et de l'anthracite. Elles tendent principalement à réfuter le

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 287.
(2) Journ. für pr. Chemie, XVIII, 239.

opinions de M. *Fuchs* sur la formation de la houille, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 709 (éd. s.). M. *Petzholdt* attribue leur formation, d'après l'opinion générale, à l'action simultanée du temps, d'une forte pression et de l'absence de l'air. Il réfute l'opinion de M. *Hutton*, qui consistait à envisager ces combustibles comme le résidu de la distillation sèche accompagnée d'une forte pression, en calcinant du bois dans des vases de fonte fermés hermétiquement. Dans l'expérience de M. *Hutton*, le bois se réduisit en une masse fondue analogue à la houille, mais dépourvue de toute texture organique ; or, MM. *Ehrenberg* et *Link* ont prouvé qu'on peut le plus souvent découvrir, à l'aide d'un grossissement, des traces certaines et distinctes d'organisation dans la houille.

A l'occasion d'une recherche sur la formation de la houille dans le département de l'Isère, M. *Gras* (1) a cru devoir conclure que la houille est non-seulement plus ancienne que le calcaire du Jura, mais qu'elle est aussi plus ancienne que la formation du gneiss et du schiste magnésien. On ne peut pas juger de l'exactitude de cette conclusion, qui paraît, du reste, peu probable, car il n'a pas comparé sur les lieux mêmes ce que la nature présente avec la manière dont il l'envisage.

Gaz de volcans a vase. — M. *Gobel* (2) a analysé les gaz qui s'échappent de volcans de limon qui se trouvent à 40 verstes de la ville de Taman dans la Russie méridionale. Les gaz qui s'échappent ont une température de + 3°,45, la température ambiante de l'air étant + 24°. Ils sont composés de 13,76 de gaz oléfiant, de 79,16 de carbure hydrique au minimum, de 5,08 d'oxyde carbonique et de 2,00 d'air atmosphérique. On trouve des sources de naphte aux environs de ces volcans de limon.

Singularités que présentent des bassins de craie. — M. *Lyell* (3) a décrit des singularités que présentent des lits de craie recouverts d'une couche d'argile, de sable et de gravier, qui se trouvent dans les environs de Narwich, en Angleterre. Il s'est formé dans ces lits des trous coniques de différent diamètre et de différente profondeur ; le diamètre varie entre 1 et 7 pieds, et la profondeur entre 7 et 12 pieds ; cependant, dans quelques cas, on n'a pas pu déterminer la profondeur, qui était beaucoup plus considérable. Le contour de ces trous est sensiblement circulaire, et ils sont remplis des éléments de la couche diluvienne qui les recouvre. Ce qu'il y a de plus singulier ce sont des nids de silex qui traversent la craie, qui, à quelques endroits, traversent ces trous, et,

(1) Annales des mines, XVI, 381.

(2) Neues Jahrbuch für Mineralogie, etc., etc., etc. V. *Léonhard* et *Bronn*, 1839, 438.

(3) L. and E. Phil. Mag., XIV, 257.

à d'autres endroits, ont éprouvé un abaissement dans la craie. Dans plusieurs de ces tuyaux de sable, la paroi intérieure la plus voisine de la craie est recouverte des parties les plus fines, telles que l'argile et le sable fin de la couche supérieure; les parties les moins fines occupent le milieu. A Heigham, la couche supérieure diluvienne, dont ont été remplis les tuyaux de sable qui s'y trouvent, manque totalement.

M. *Lyell* explique la formation de ces tuyaux par l'action d'une eau chargée d'acide carbonique, qui filtra au travers de la couche supérieure, qui pénétra dans la craie et se satura de craie avant de poursuivre son chemin. De cette manière, les parties les plus fines de la couche supérieure furent entraînées, et firent pour ainsi dire entonnoir et filtre en se déposant contre la craie; plus tard, ce filtre fut rempli par l'éboulement de la couche supérieure. Des causes postérieures ont enlevé à Heigham la couche supérieure d'alluvion, et ont mis à nu le lit de la craie.

M. *Stark* (1) a essayé de réfuter l'explication de M. *Lyell*, qui paraît très-probable, pour la remplacer par une autre qui est bien moins admissible, et qui consiste à envisager ces tuyaux comme des fentes résultant de la dessication du lit de craie, après l'écoulement des eaux, qui ont été remplies à la fois par la masse d'alluvion. Or, des fentes à contour circulaire sont une supposition absurde, car il ne peut pas être question ici des cavités coniques qui se forment, par le dégagement des bulles, dans une masse qui se dessèche à une température supérieure à + 100°, ce qui du reste ne peut pas être applicable à un lit d'une certaine étendue.

Nature de la craie. — On a été pendant long-temps dans l'incertitude sur la nature de la craie. Provient-elle d'une précipitation de carbonate calcique? Quoiqu'on ait bien manié la chaux dans les laboratoires, on n'a jamais pu parvenir à produire un carbonate calcique artificiel qui ressemblât à la craie; même entre les mains de M. *Ehrenberg*, le microscope ne découvrait aucune différence. Ce scrutateur infatigable et couronné de succès a cependant réussi, à l'aide du microscope, à mettre en évidence, dans la craie, un monde d'animaux dont elle est uniquement composée. Ces animaux, qui appartiennent à la classe des polythalamiers, sont ou entiers ou brisés, et se trouvent au nombre de 1 million ou 1 1/3 de million dans un pouce cube.

La manière de les rendre visibles (2) est propre à M. *Ehrenberg*. Il passe sur une lame de verre une couche extrêmement mince de craie, et, quand elle est sèche, il la recouvre de baume du Canada, l'échauffe un peu, et l'observe sous un grossissement de 300 fois le diamètre primitif.

(1) L. and E. Phil. Mag., XIV, 455.
(2) Pogg. Ann., XLVII, 502.

Ce qui auparavant était indistinct, devient clair actuellement. Les détails de cette belle découverte sont du ressort de la zoologie, de sorte que je dois les omettre ici. Ces animaux sont presque entièrement conservés dans la craie de l'Europe méridionale, tandis qu'ils sont, pour la plupart, brisés dans la craie des régions septentrionales. M. *Ehrenberg* a déjà trouvé 71 espèces d'animaux différents dans la craie, et quelques-uns d'entre eux vivent encore dans la mer du Nord. Il a retrouvé ces mêmes animaux dans certaines marnes, où ils étaient mélangés avec des squelettes siliceux et des infusoires. Les petits limaçons de la craie sont si petits, qu'il les a retrouvés entiers dans la craie porphyrisée et lévigée, et, avec l'aide du baume du Canada ou de térébenthine de Venise bien claire, il les a découverts sur le fond calcaire de papiers peints et sur des cartes de visites.

Empreintes de gouttes de pluie antédiluviennes. — On sait que dans plusieurs carrières de grès, où celui-ci repose sur de l'argile, on a trouvé des traces d'animaux antédiluviens de différentes espèces. Ces traces provenaient de ce que l'animal avait marché sur de l'argile encore molle, et y avait laissé l'empreinte de ses pieds avant que la formation du grès qui vint les remplir plus tard ait eu lieu. Les empreintes des pieds en bosse se conservent bien dans le grès, mais elles se détruisent en général, dans l'argile cassante, quand on exploite le grès.

M. *Cunningham* (1) a trouvé dans une formation semblable, à Storeton Hill, dans le comté de Cheshire, non-seulement des empreintes de chirotherium, mais aussi de grosses gouttes de pluie et de grêlons. Les premières sont des cavités rondes et hémisphériques, et les dernières des enfoncements irréguliers. La couche d'argile était molle, selon toute probabilité, lorsque les empreintes s'effectuèrent, et elles furent bientôt recouvertes d'eau, de sorte qu'elles n'eurent pas le temps de sécher avant que la matière du grès vînt s'y mouler. Ces circonstances semblent indiquer que ces empreintes ont eu lieu dans un endroit du rivage de la mer exposé au reflux.

Causes des tremblements de terre. — M. *L. A Necker* (2) attribue les tremblements de terre à deux causes différentes : 1° à la cause volcanique ordinaire, qui résulte soit de soulèvement, soit d'éruption de volcans, et 2° d'éboulements dans des cavités souterraines, formées antérieurement, soit par un soulèvement volcanique, ou bien par des couches de gypse, de sels ou de sable enlevés par les eaux. Ils peuvent donc résulter d'un éboulement ou d'une secousse directe volcanique, et être simultanés avec elle.

(1) L. and E. Phil. Mag., XIV, 507.
(2) Ibid., 371.

EAU DE LACS ET EAU DE MER; TEMPÉRATURE DE LA MER PRÈS DU SPITZBERG. — M. *Martin* (1) a déterminé la température de la mer aux environs du Spitzberg par des observations répétées. Les expériences avaient lieu entre le 25 juillet et le 4 août 1858. La température moyenne de la surface à une distance de 1852 mètres ou d'un mille marin du bord était de + 3°,5, et celle du fond de l'eau était 0°,84. Cependant la température de la surface et du fond de l'eau varia pendant les jours que l'expérience dura de + 1°,45 à + 6°,05 pour la surface, et de 0°,2 à + 2° pour le fond de l'eau.

EAU DE LA MER NOIRE, DE LA MER D'AZOW ET DE LA MER CASPIENNE. — M. *Gobel* (2) a fait des recherches comparatives entre la composition de l'eau de la mer Noire, de celle de la mer d'Azow et de celle de la mer Caspienne. Voici les résultats auxquels il est arrivé :

ELLE RENFERME.	MER NOIRE.	MER D'AZOW.	MER CASPIENNE.
Poids spécifique...........	1.01365	1.00970	1.00539
Chlorure sodique.	14.0195	9.65 3	3.6731
Chlorure potassique....	0.1892	0.1279	0.0761
Chlorure magnésique......	1.3035	0.8870	0.6324
Bromure magnésique......	0.0052	0.0035	Trace.
Sulfate calcique...........	0.1047	0.2879	0.4903
Sulfate magnésique........	1.4700	0.7642	1.2389
Bicarbonate calcique......	0.35 6	0.0221	0.1705
Bicarbonate magnésique...	0.2086	0.1286	0.0129
Matières solides...	17.6663	11.8795	6.2942
Eau....	932.3337	988.1205	993.7058

On observe dans ce tableau la présence à la fois du chlorure potassique et du sulfate magnésique, ce qui est évidemment un groupement inexact, surtout depuis que M. *Wollaston* a montré qu'on peut obtenir des cristaux de sulfate magnésicopotassique dans l'eau-mère de la mer; et c'est probablement sous cette forme que se trouve la plus grande partie de la potasse et de la soude que l'eau de la mer renferme. Il a négligé de déterminer l'acide silicique et les matières organiques qui doivent nécessairement en faire partie, puisque les affluents en renferment tous. Ces analyses prouvent que l'eau de ces mers contient beaucoup moins de se que l'eau de la mer en général. Dans le Rapport 1856, p. 181 (éd. s.) j'ai mentionné une analyse de l'eau de la mer Caspienne, par M. *H. Rose* qui fournit encore moins de parties salines que celles de M. *Gobel*, ce qui confirma sa supposition que l'eau qu'il avait reçue à analyser avai été mélangée avec de l'eau du fleuve Volga qui se précipite dans la me

(1) Pogg. Ann., 1839; Ergænz., Bd. I, 189.
(2) Ibid., p. 187.

Caspienne au bord septentrional. M. *Gobel* avait tâché d'éviter l'influence du fleuve en prenant l'eau dans une contrée plus méridionale.

Eau de lacs salés dans l'intérieur des terres. — M. *Gobel* (1) a aussi analysé l'eau de plusieurs lacs riches en sels des landes Kirgisiennes et de la Crimée; on en trouvera les détails spéciaux dans le Mémoire original. Ces eaux ressemblent à celles que nous venons d'examiner sous le rapport de la nature des éléments, mais elles diffèrent quant à leur quantité. Le sel marin y varie de 1 à presque 24 p. 100. Entre autres lacs, il a analysé l'eau du lac Elton qui avait été analysée précédemment par M. *H. Rose* (Rapport 1836, p. 182 (éd. s.)).

Nous allons mettre en regard les résultats de leurs analyses; sur 100 parties l'eau renferme :

	M. Gobel.	M. Rose.
Chlorure sodique.	13,124	3,83
Chlorure potassique. . . .	0,222	0,23
Chlorure magnésique. . .	10,542	19,75
Bromure magnésique. . .	0.007	»
Sulfate magnésique. . . .	1.663	5,32
	25,636	29,13

D'après M. *Rose* la pesanteur spécifique de cette eau est 1,27288, et, d'apres M. *Gobel*, 1,21879. Cet ecart correspond à la différence qui règne entre leurs éléments; cependant les différences entre le sel marin et le chlorure magnésique sont par trop considérables pour pouvoir être attribuées à des mélanges accidentels.

M. *Lefebure* (2) a rapporté que dans les oasis, aux environs de Thèbes et de Garbe en Égypte, on rencontre une foule innombrable de puits artésiens comblés qui ont été creusés par les anciens habitants de l'Égypte. Un Français, M. *Ayme*, qui s'est établi dans ces oasis en qualité de gouverneur civil et militaire, a fait reforer plusieurs de ces puits. Ils sont creusés en forme quadrangulaire, sont garnis d'une boiserie et s'étendent à une profondeur de 20 à 25 mètres. Un calcaire qui commence à cet endroit et qui est foré à une profondeur de 100 à 135 mètres, produit de l'eau au niveau de la fontaine. L'eau qui jaillit est si abondante en poissons que M. *Ayme* en trouve suffisamment pour sa table.

Si la personne qui raconte ce fait était moins connue, on aurait eu toute raison de douter de sa véracité. Il aurait été d'un haut intérêt de connaître l'espèce de poisson qui s'y trouve, mais il n'en est pas question. On sait qu'on a obtenu précédemment de petites anguilles dans un puits artésien aux environs d'Elbœuf.

(1) Pogg. Ann.

(2) Ann. de ch. et de ph., LXI, 202.

Roches; miaskite. — M. *G. Rose* (1) a proposé d'appeler *miaskite* la roche du mont Ilmen près de Miask dans l'Ural, qui est connue pour sa richesse en minéraux. Elle ressemble à l'extérieur à du granit à gros grains, mais en diffère en ce qu'elle est entièrement dépourvue de quartz. Elle est composée de feldspath blanc, d'un mica à un axe noir, ou vert d'ail, en feuilles minces et d'élæolithe gris ou jaune-blanchâtre. Quant à l'aspect extérieur et aux minéraux qui s'y trouvent, elle ressemble le plus au syenite de Frédériksvarn et de Landwig, en Norwège. L'élæolithe disparaît peu à peu du côté oriental et y est remplacé par de l'albite qui possède une couleur rose de chair, ainsi que le feldspath qui l'accompagne. Les autres minéraux que présente cette roche ne s'y trouvent pas en filons, mais disséminés dans toute la masse; on y rencontre du quartz, du mica à deux axes, du sodalith, du cancrinite, de l'amphibole, de l'épidote, de la tourmaline, du grenat, du béryllé, de la zircône, de la topaze, de la cornaline, de l'apatite, du spathfluor, du spath calcaire, du rutile, du pyrochlore, de l'œschinite, un minéral inconnu qui l'accompagne, de la monazite, de l'ilménite ou mengite, du fer titané, du fer magnétique et du graphite.

Schiste micacé d'Iviken dans la commune de Grangjærde en Dalécarlie. — M. *L.-F. Svanberg* (2) a analysé un schiste micacé d'Iviken dans lequel il a trouvé 57,728 p. 100 du mica dont il a déjà été question, combiné avec 58,43 p. 100 d'un autre minéral, ou bien composé d'un mélange de plusieurs minéraux. Après avoir enlevé le mica d'abord avec de l'acide sulfurique et ensuite avec du carbonate sodique, il resta un minéral composé de :

Acide silicique.	46,345
Alumine.	1,473
Oxyde ferrique.	0,108
Chaux.	7,255
Oxyde manganeux. . . .	0,217
Magnésie.	3,052
	58,450

Schiste chloriteux. — M. *Varrentrapp* (3) a analysé le schiste chloriteux de Pfitsch en Tyrol et l'a trouvé composé de :

Acide silicique.	31,54
Alumine.	5,14
Oxyde ferrique.	10,18
Magnésie.	41,54
Eau.	9,32
	98,02

(1) Pogg. Ann., XLVII, 384.

(2) K. V. Acad. Handlingar, 1839, p. 155.

(3) Pogg. Ann., XLVIII, 189.

Basalte. — M. *Sinding* (1) a analysé le basalte de Stolpen. Il est composé de 57,736 parties solubles dans les acides et 42,264 parties solubles, qui renferment :

	P. solubles.	P. insolubles.
Acide silicique.	39,920	2,62
Alumine.	21,266	11,93
Oxyde ferrique.	17,750	10,63
Chaux.	7,857	15,49
Magnésie.	4,379	8,26
Soude.	5,279	»
Potasse.	2,795	»
Perte à la calcination. . .	2,490	»
	101,736	98,93

Il envisage la partie soluble comme un composé de 12,63 d'olivine, 74,837 de combinaisons zéalithiques et de 15,518 d'oxyde ferreux. C'est ce dernier qui produit un excès dans l'analyse. La partie soluble ne peut pas être uniquement du pyroxène ; il croit qu'il s'y trouve aussi du labrador dont la petite quantité de soude lui a échappé.

Phonolithe. — M. *Mayer* (3) a analysé de la même manière le phonolithe de Marienberg près d'Aussig en Bohême. Il renferme 37,471 de parties solubles dans les acides et 62,529 parties qui ne s'y dissolvent pas. L'analyse a donné :

	P. solubles.	P. insolubles.	Phonolithe entier.
Acide silicique. . .	16,204	61,184	56,652
Alumine.	7,869	19,562	16,941
Oxyde ferrique. . .	2,929	1,551	3,905
Chaux.	1,119	1,781	1,946
Magnésie.	»	1,773	1,697
Soude.	2,665	»	2,665
Potasse.	0,015	14,649	9,519
Eau.	4,993	»	4,993
	62,529	100,000	98,518

La partie soluble paraît être un mélange de zoolithes et d'oxyde ferreux, et la partie insoluble du feldspath ou de l'orthoklas.

A cette occasion M. *Gustave Rose* a déterminé les quantités relatives

(1) Pogg. Ann., XLVII, 182.
(2) Ibid., 191.

des minéraux décomposables et non décomposables par les acides que renferment des phonolithes de quelques autres localités ; savoir : de

	Soluble.	Insoluble.
Hohenkraken.	55,13	44,87
Pferdekuppe.	18,59	81,41
Abserode.	15,84	84,16

M. *Redtenbacher* (1) a analysé un phonolithe de Whisterschan près de Tœplitz. Il renferme 48,959 parties solubles dans les acides et 51,051 parties insolubles ; chacune d'elles se compose séparément :

	Soluble.	Insoluble.	Phonolithe entier.
Acide silicique. . .	41,220	66,961	54,090
Alumine.	29,258	18,957	24,087
Oxyde ferreux. . .	2,497	»	1,248
Oxyde manganeux. .	0,658	»	0,319
Magnésie.	1,261	1,498	1,579
Chaux.	1,054	0,540	0,087
Potasse.	3,557	4,932	4,244
Soude.	12,108	6,324	9,216
Oxyde cuivrique. . .	0,025	»	0,012
Eau.	6,558	»	3,279
	98,156	98,992	98,561

La partie soluble est un mélange de zéolithe et la partie insoluble est un mélange d'albite et de feldspath.

Schiste bitumineux. — M. *Helmersan* (2) a remarqué un schiste bitumineux à Folk dans l'Esthonie septentrionale, dont 1 pied ou 40 livres donnent par la distillation sèche 80 pieds cubes de gaz, qui brûle avec une flamme claire et qui renferme très-peu d'acide carbonique. Le schiste perd 70 p. 100 de son poids et laisse un résidu de 19,94 composé de 11,08 de charbon et 18.86 d'argile presque pure. A Fall dans les environs, on trouve un autre bitume qui donne une raie jaune dont le poids spécifique est 1,28 ; il produit 68,640 de matières volatiles et laisse un résidu de 9,968 de charbon et de 21,58 parties incombustibles, en grande partie du carbonate calcique.

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 491.

(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 484,

FIN.

des minéraux décomposables et non décomposables par les acides que renferment des phonolithes de quelques autres localités; savoir : de

	Soluble.	Insoluble.
Hohenkraken.	55,15	44,87
Pferdekuppe.	18,59	81,41
Abserode.	15,84	84,16

M. *Redtenbacher* (1) a analysé un phonolithe de Whisterschan près de Tœplitz. Il renferme 48,959 parties solubles dans les acides et 51,051 parties insolubles; chacune d'elles se compose séparément :

	Soluble.	Insoluble.	Phonolithe entier.
Acide silicique. . .	41,220	66,961	54,090
Alumine.	29,258	18,957	24,087
Oxyde ferreux. . .	2,497	»	1,248
Oxyde manganeux. .	0,658	»	0,519
Magnésie.	1,261	1,498	1,579
Chaux.	1,054	0,540	0,087
Potasse.	5,557	4,932	4,244
Soude.	12,108	6,524	9,216
Oxyde cuivrique. . .	0,025	»	0,012
Eau.	6,558	»	5,279
	98,156	98,992	98,561

La partie soluble est un mélange de zéolithe et la partie insoluble est un mélange d'albite et de feldspath.

Schiste bitumineux. — M. *Helmersan* (2) a remarqué un schiste bitumineux à Folk dans l'Esthonie septentrionale, dont 1 pied ou 40 livres donnent par la distillation sèche 80 pieds cubes de gaz, qui brûle avec une flamme claire et qui renferme très-peu d'acide carbonique. Le schiste perd 70 p. 100 de son poids et laisse un résidu de 19,94 composé de 11,08 de charbon et 18.86 d'argile presque pure. A Fall, dans les environs, on trouve un autre bitume qui donne une raie jaune dont le poids spécifique est 1,28; il produit 68,640 de matières volatiles et laisse un résidu de 9,968 de charbon et de 21,58 parties incombustibles, en grande partie du carbonate calcique.

(1) Pogg. Ann., XLVIII, 491.

(2) Journ. für pr. Chemie, XVI, 484,

FIN.